



UFRRJ
INSTITUTO QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAIS PETRA MACHADO

**DESCRIÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO NA FOLHA
DE G-C₃N₄ PRÍSTINO E DE G-C₃N₄ DOPADO
COM FÓSFORO, PLATINA E NIÓBIO.**

SEROPÉDICA
2025



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



Laís Petra Machado

DESCRIÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO
DE OXIGÊNIO NA FOLHA DE G-C₃N₄ PRÍSTINO E DE G-C₃N₄
DOPADO COM FÓSFORO, PLATINA E NIÓBIO.

Tese apresentada ao PPQG da
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em
Química, no Programa de Pós-
Graduação em Química, Área de
Concentração em Química

Sob a orientação da Professora
Dra. Clarissa de Oliveira da Silva

e Coorientação do Professor Dr.
Márcio Soares Pereira

Seropédica, RJ
2025

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

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

M149d Machado, Lais Petra , 1992-
DESCRIÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE
OXIGÊNIO NA FOLHA DE G-C₃N₄ PRÍSTINO E DE G-C₃N₄
DOPADO COM FÓSFORO, PLATINA E NIÓBIO / Lais Petra
Machado. - Muriaé, 2025.
168 f.

Orientador: Clarissa de Oliveira da Silva.
Coorientador: Márcio Soares Pereira.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM QUIMICA,
2025.

1. Eletrocatalise da água. 2. Produção de
hidrogênio. 3. Hidrogênio verde. I. de Oliveira da
Silva, Clarissa, 1970-, orient. II. Soares Pereira,
Márcio , 1979-, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM
QUIMICA. IV. Título.

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

É permitida a cópia parcial ou total desta TFC/Dissertação/Tese, desde que seja citada a
fonte

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

LAÍS PETRA MACHADO

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

TESE APROVADA EM 19/12/2025

Marcio Soares Pereira Dr. UFRRJ
(Co-orientador)

Felipe Fantuzzi Soares Dr. University of Kent

Lucas Modesto da Costa Dr. UFRRJ

Gladson de Souza Machado Dr. UFRRJ

Leonardo Baptista Dr. UERJ



TERMO Nº 1216/2025 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 19/12/2025 13:50)

GLADSON DE SOUZA MACHADO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQF (11.39.00.25)

Matrícula: ###310#5

(Assinado digitalmente em 19/12/2025 19:10)

LUCAS MODESTO DA COSTA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptF (12.28.01.00.00.00.62)

Matrícula: ###972#7

(Assinado digitalmente em 19/12/2025 14:57)

MARCIO SOARES PEREIRA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQF (11.39.00.25)

Matrícula: ###082#4

(Assinado digitalmente em 22/01/2026 22:18)

FELIPE FANTUZZI SOARES

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.027-##

(Assinado digitalmente em 20/12/2025 12:44)

LEONARDO BAPTISTA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.556-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: 1216, ano: 2025, tipo: **TERMO**, data de emissão: 19/12/2025 e o código de verificação: 15f2191779

AGRADECIMENTOS

Quem tem fé nunca está sozinho. Mesmo quando tudo pareceu difícil, minha fé me deu a certeza de que tudo passaria e que o melhor aconteceria no tempo certo. Por isso, meu primeiro agradecimento é a Deus, pelo doutorado, pelas oportunidades colocadas no meu caminho e por estar sempre ao meu lado.

Agradeço ao meu marido, Felipe, por sempre me ajudar, ser meu amigo e companheiro de vida. Obrigada por cada palavra de apoio, por cada abraço e por acreditar em mim até quando eu mesma duvidei. Você é meu porto seguro, meu incentivo diário e meu amor todinho.

Aos meus pais, Otávio e Marcelina, por sempre me darem colo, amor, carinho, conselhos e por caminharem ao meu lado, oferecendo apoio incondicional. Ter vocês comigo é a maior benção que eu poderia receber.

À minha sogra, Fátima, por todo apoio, suporte e amor ao longo de todos esses anos. Você me acolheu com um amor e um carinho que transbordam. Obrigada!

Vocês foram minha base e, nem só por um segundo, me deixaram desistir. Obrigada!

Agradeço aos meus orientadores, Márcio e Clarissa, e ao professor Glauco, que estiveram comigo em toda minha trajetória acadêmica, oferecendo apoio, suporte e amizade. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos nossos amigos de Seropédica, obrigada! Vocês tornaram o caminho mais leve e feliz.

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

RESUMO

Machado, Lais Petra. **Descrição Teórica da Reação de Desprendimento de Oxigênio na Folha de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Prístico e de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Dopado com Fósforo, Platina e Nióbio**. 2025. 168p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2025.

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis impulsiona o desenvolvimento de tecnologias baseadas em combustíveis alternativos, entre os quais o hidrogênio se destaca como um vetor energético limpo e versátil. Sua produção por meio da eletrólise da água, contudo, depende da eficiência de reações eletrocatalíticas, como a reação de desprendimento do oxigênio (OER), que apresenta barreiras energéticas elevadas. Nesse contexto, o nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) surge como um material promissor devido à sua estrutura bidimensional, estabilidade térmica e abundância de sítios ativos, embora sua atividade catalítica intrínseca ainda seja limitada. Este trabalho investiga, por meio de cálculos periódicos de estrutura eletrônica baseados na DFT, o desempenho termodinâmico da OER em superfícies de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prístico e funcionalizado com diferentes elementos dopantes: platina (Pt), fósforo (P) e nióbio (Nb). Foram analisadas as geometrias otimizadas, as energias de adsorção dos principais intermediários reacionais (OH^* , O^* , OOH^* e OO^*), e os perfis de energia livre de Gibbs (ΔG) para as etapas principais da OER sob diferentes condições de potencial eletroquímico, utilizando modelos periódicos de superfície sob condições periódicas de contorno. O objetivo foi avaliar como essas modificações estruturais e eletrônicas influenciam a estabilidade dos intermediários e a viabilidade termodinâmica da reação. Os resultados mostraram que a dopagem com Pt reduziu significativamente a sobrepotencial da OER para 0,67 V, tornando todas as etapas exergônicas a partir de 1,90 V e destacando-se como o sistema mais eficiente entre os analisados. A dopagem com nióbio, por sua vez, intensificou a interação com os intermediários oxigenados (especialmente O^*), promovendo forte ancoragem e estabilidade estrutural localizada, mas exigindo um potencial mais elevado (2,60 V) para completar o ciclo catalítico. O sistema puro, embora estruturalmente estável, apresentou desempenho inferior, com sobrepotencial de 1,14 V. Esses resultados reforçam a importância da engenharia de dopagem no $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a reação de desprendimento do oxigênio.

ABSTRACT

Machado, Lais Petra. **Theoretical Description of the Oxygen Evolution Reaction on Pristine g-C₃N₄ Sheet and on g-C₃N₄ Doped with Phosphorus, Platinum, and Niobium.** 2025. 168p. Thesis (Doctorate in Chemistry). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2025.

The growing demand for sustainable energy sources drives the development of technologies based on alternative fuels, among which hydrogen stands out as a clean and versatile energy vector. Its production through water electrolysis, however, depends on the efficiency of electrocatalytic reactions, such as the oxygen evolution reaction (OER), which faces high energy barriers. In this context, graphitic carbon nitride ($g - C_3N_4$) emerges as a promising material due to its two-dimensional structure, thermal stability, and abundance of active sites, although its intrinsic catalytic activity remains limited. This work investigates, using periodic electronic structure calculations based on Density Functional Theory (DFT), the thermodynamic performance of the OER on surfaces of pristine $g - C_3N_4$ and functionalized with different dopant elements: platinum (Pt), phosphorus (P) and niobium (Nb). Optimized geometries, adsorption energies of the main reaction intermediates (OH^* , O^* , OOH^* , and OO^*), and Gibbs free energy (ΔG) profiles for the key steps of the OER under various electrochemical potential conditions were analyzed, using periodic surface models under periodic boundary conditions. The objective was to assess how these structural and electronic modifications influence the stability of the intermediates and the thermodynamic feasibility of the reaction. The results showed that Pt doping significantly reduced the OER overpotential to 0,67 V, rendering all steps exergonic from 1,90 V onward, thus standing out as the most efficient system among those studied. Nb doping, on the other hand, enhanced the interaction with oxygenated intermediates (especially O^*), promoting strong anchoring and localized structural stability, but requiring a higher potential (2,60 V) to complete the catalytic cycle. Pure $g - C_3N_4$, although structurally stable, exhibited inferior performance with an overpotential of 1,14 V. These results reinforce the importance of doping engineering in $g - C_3N_4$ for the development of more efficient catalysts for the oxygen evolution reaction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes métodos de produção de gás hidrogênio com diferentes fontes de energia e sua respectiva eficiência energética (De Lara; Richter, 2023).....	24
Tabela 2 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisado.....	104
Tabela 3 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com platina.....	119
Tabela 4 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com nióbio.....	134
Tabela 5 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com fósforo.....	148
Tabela 6 – Tabela contendo os valores das energias livres de Gibbs dos intermediários das quatro etapas elementares da reação de evolução do oxigênio (OER) sobre as superfícies do $g - C_3N_4$ prístino e dopado com fósforo, nióbio e platina, avaliadas sob diferentes potenciais aplicados (U). Cada termo ΔG_i representa a energia da etapa correspondente: ΔG_1 – conversão de $H_2O \rightarrow OH^*$; ΔG_2 – conversão de $OH^* \rightarrow O^*$; ΔG_3 – conversão de $O^* \rightarrow OOH^*$; ΔG_4 – conversão de $OOH^* \rightarrow O_2^*$. Etapas com $\Delta G < 0$ são exergônicas e $\Delta G > 0$ são endergônicas. Etapas endergônicas são termodinamicamente mais críticas e as etapas exergônicas são mais favorecidas.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação do hidrogênio por cores, de acordo com a fonte energética e processo de produção. O hidrogênio cinza, azul, turquesa, marrom/preto e verde apresentam diferentes impactos ambientais e níveis de sustentabilidade.....	30
Figura 2 - Representação esquemática das bandas de valência e condução em diferentes classes de materiais: condutores, semicondutores e isolantes. Nos condutores, as bandas se sobrepõem, permitindo alta mobilidade eletrônica. Nos semicondutores, há um <i>bandgap</i> estreito que possibilita a excitação térmica ou fotoinduzida dos elétrons. Já nos isolantes, o <i>bandgap</i> é largo, o que dificulta a condução elétrica em condições normais (IFGW, 2014).....	34
Figura 3 – Semirreações da eletrólise da água em meio básico. Adaptado de (Vidas; Castro, 2021).....	48
Figura 4 – Semirreações da eletrólise da água em meio ácido. Adaptado de (Vidas; Castro, 2021).....	49
Figura 5 – Representação esquemática do mecanismo da reação de desprendimento de oxigênio (OER) na superfície de um catalisador, em meio ácido e básico. As linhas roxas são as etapas em meio ácido, as linhas amarelas são as etapas em meio básico e as linhas vermelhas são os produtos que não comuns as etapas ácidas e básicas. São mostradas as quatro etapas principais da reação (Suen et al., 2017).....	55
Figura 6 – Modelos estruturais do $g - C_3N_4$: (a) com unidades de triazina e (b) com unidades de tri-s-triazina (Su et al., 2022).....	59
Figura 7 – Estrutura planar do $g - C_3N_4$ e suas principais propriedades. Adaptada Thomas et al. (2008).....	60

Figura 8 – Célula unitária do $g - C_3N_4$ utilizada na construção da supercélula. Essa é a célula unitária que foi expandida ao longo dos eixos a e c para formar a supercélula, com o parâmetro b definido como zero, preservando a natureza lamelar do material.....74

Figura 9 – Representação da supercélula 2x2 de $g - C_3N_4$ construída a partir da repetição periódica da célula unitária baseada em unidades de triazina. A estrutura apresenta anéis hexagonais de carbono e nitrogênio organizados em uma rede bidimensional, com interações de van der Waals entre as camadas. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios.....75

Figura 10 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio e o rosa o hidrogênio.....95

Figura 11 – Estruturas otimizadas dos intermediários da a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5 da reação de evolução do oxigênio (OER). Para cada estrutura são apresentadas duas perspectivas (vista superior e vista lateral). Os átomos de carbono são representados em marrom, nitrogênio em cinza, oxigênio em vermelho e hidrogênio em rosa.....100

Figura 12 - ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,37$ V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.....106

Figura 13 – A imagem apresenta o sítio de substituição utilizado na dopagem, no qual um átomo de carbono foi substituído por um átomo de platina. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo bege representa a platina.....110

Figura 14 – Representação das diferentes orientações de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com platina: (a) aproximação do O da água a um C do anel dopado, (b) aproximação do O da água à Pt , (c) aproximação do H da água à Pt , (d) aproximação do H da água a um C do anel dopado e (e) aproximação do H da água perto do anel principal. Os átomos marrons representam C , os átomos cinza N , o átomo vermelho O , o átomo bege Pt e o rosa H112

Figura 15 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com platina. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo bege representa a platina e o rosa o hidrogênio.....114

Figura 16 – Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com platina otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo bege representa a platina e o rosa o hidrogênio.....116

Figura 17 – ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopada com platina apresentando $U = 0,00$; 1,23 e 1,90 V. No gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.....121

Figura 18 – Sítio de dopagem. Um átomo de carbono substituído por um de nióbio. Os átomos marrons representam o carbono, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo verde representa o nióbio.....123

Figura 19 – Representação das diferentes orientações de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio: (a) aproximação do H da água à um N do anel dopado, (b) aproximação do H da água ao anel

principal, (c) aproximação do O da água ao anel dopado com Nb e (d) aproximação do O da água ao Nb . Os átomos marrons representam os C , os átomos cinza representam N , o átomo vermelho O , o átomo verde representa Nb e o rosa o H126

Figura 20 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com nióbio. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo verde representa o nióbio e o rosa o hidrogênio.....129

Figura 21 – Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com nióbio otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo verde representa o nióbio e o rosa o hidrogênio.....131

Figura 22 – ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio apresentando $U = 0,00$; 1,23 e 2,60 V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.....136

Figura 23 – A imagem apresenta o sítio de substituição da dopagem, no qual um átomo de carbono é substituído por um de fósforo. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo roxo representa o fósforo.....138

Figura 24 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água sobre a superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo. (a) aproximação da água no anel principal do $g - C_3N_4$, (b) aproximação do H da água ao anel funcionalizado com P , (c) aproximação do H da água diretamente ao P , (d) aproximação do O da água ao P e (e) aproximação do H da água a um N do anel funcionalizado. Os átomos marrons representam os C , os átomos cinza

N , o átomo vermelho O , o átomo roxo P e o rosa H140

Figura 25 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo roxo representa o fósforo e o rosa o hidrogênio.....142

Figura 26 – Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo roxo representa o fósforo e o rosa o hidrogênio.....144

Figura 27 – ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopada com fósforo, apresentando $U = 0,00$; $1,23$ e $2,90$ V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.....150

LISTA DE ABREVIACÕES E SBOLOS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
CI-NEB	<i>Climbing Image Nudged Elastic Band</i>
$g - C_3N_4$	Nitreto de carbono grafitico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
E_{corte}	Energia de corte
HER	Reação de desprendimento do hidrogênio
OER	Reação de desprendimento do oxigênio
ORR	Reação de redução de oxigênio
BO	Born-Oppenheimer
Γ	Ponto gama
DFPT	Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade
$\psi_k(r)$	Função de onda do elétron
$u_k(r)$	Função perdica com a mesma periodicidade da rede cristalina
k	Vetor de onda no espaço recíproco
r	Vetor de posição
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
$V_{ext}(r)$	Potencial externo
$V_H(r)$	Potencial de Hartree

$V_{xc}(r)$	Potencial de troca e correlação
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
ABINIT	<i>A Browser-based Interface for Interactive Text-based Analysis</i>
NCCP	<i>Norm-Conserving Pseudopotentials</i>
PAW	<i>Projector-Augmented Wave</i>
USPP	<i>Ultrasoft Pseudopotentials</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
PBE	<i>Perdew–Burke–Ernzerhof</i>
NLCC	<i>Non Linear Core Correction</i>
IV	Infravermelho
PBC	Condições periódicas de contorno
SOC	<i>Spin-orbit coupling</i> (acoplamento spin-órbita)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação do Gradiente Generalizado)
CHE	<i>Computational Hydrogen Electrode</i>
ZPE	<i>Zero-point energy</i> (Energia do ponto zero)
ε	Energia
e^-	Elétron
ω_i	Frequência angular do modo vibracional i (rad/s)
$\hbar$	Constante de Planck reduzida
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta (K)

$\sum_i$	Somatório sobre todos os modos normais de vibração
U	Potencial eletroquímico
ΔG_i	Variação da energia livre de Gibbs para a etapa reacional i
ΔE	Variação da energia eletrônica
ΔE_{ZPE}	Correção de energia do ponto zero
$\Delta G_{i,U}$	Energia livre de Gibbs corrigida para um potencial eletroquímico U
ΔG_i	Energia livre de Gibbs da etapa reacional i
n	Número de elétrons transferidos na etapa reacional
E_i	Barreira de ativação da etapa reacional i
E_{TS}	Energia do estado de transição
E_R	Energia dos reagentes

SUMÁRIO

1. Introdução.....	22
2. Revisão Bibliográfica.....	29
2.1 As Diferentes rotas de produção do gás hidrogênio.....	29
2.2 Hidrogênio verde como Fonte de Combustível.....	31
2.3 Sobrepotencial.....	32
2.4 <i>Bandgap</i>	33
2.5 Teoria da Matéria Condensada.....	35
2.6 Teorema de Bloch.....	37
2.7 Teoria do Funcional da Densidade com ondas planas.....	39
2.8 Fônons e Propriedades Vibracionais.....	43
2.9 Catalisadores.....	45
2.10 Eletrólise.....	46
2.11 Reação de Desprendimento de Hidrogênio (HER).....	51
2.12 Reação de Desprendimento do Oxigênio (OER).....	54
2.13 Nitreto de Carbono Grafítico ($g - C_3N_4$).....	58
3. Metodologia.....	72
3.1 Pseudopotenciais em DFT.....	76
3.2 Funcional de Troca e Correlação.....	77
3.3 Inclusão de Efeitos Relativísticos.....	79
3.4 Mecanismos de Oxidação.....	81
3.5 Modelo do eletrodo computacional do hidrogênio.....	82
3.6 Modelo Harmônico para Propriedades Termodinâmicas dos Cristais.....	85
3.7 Correções Vibracionais e Termodinâmicas: Aplicação Conjunta do Modelo Harmônico e CHE.....	86
3.8 Detalhes Computacionais.....	91
4. Resultados.....	94
4.1 $g - C_3N_4$ prístino.....	95
4.1.1 Adsorção da água.....	95
4.1.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER.....	99
4.1.3 Avaliação da energia de adsorção.....	104
4.2 $g - C_3N_4$ dopado.....	108

4.3 $g - C_3N_4$ dopado com Platina.....	109
4.3.1 Adsorção da água na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina.....	111
4.3.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina.....	115
4.3.3 Avaliação da energia de adsorção da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina.....	118
4.4 $g - C_3N_4$ dopado com Nióbio.....	122
4.4.1 Adsorção da água da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio.....	124
4.4.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio.....	130
4.4.3 Avaliação da energia de adsorção da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio.....	133
4.5 $g - C_3N_4$ dopado com Fósforo.....	137
4.5.1 Adsorção da água na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo.....	139
4.5.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo.....	143
4.5.3 Avaliação da energia de adsorção na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo.....	147
5. Conclusão.....	155
6. Perspectivas Futuras.....	156
7. Referências Bibliográficas.....	158

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia podem ser classificadas em primárias e secundárias, bem como em renováveis e não renováveis. Enquanto as fontes renováveis provêm de recursos naturais capazes de se regenerar continuamente, as fontes não renováveis são formadas em escalas de tempo geológicas e constituem a base histórica da matriz energética global, sendo majoritariamente associadas aos combustíveis fósseis. Mais do que a finitude desses recursos, o principal desafio relacionado ao seu uso reside nos impactos ambientais decorrentes de sua exploração e combustão, em especial na emissão de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono, que contribuem de forma significativa para o aquecimento global e para as mudanças climáticas (Cosbey, 2011; Freitas; Dathein, 2013).

Embora a matriz energética mundial, que corresponde ao conjunto de fontes energéticas utilizadas pelos diferentes países, apresente fontes de energia de naturezas distintas, a maior parte das fontes consumidas ainda provém do petróleo e de outros combustíveis fósseis. Na última década, a participação de combustíveis fósseis na matriz energética global decaiu de 82% em 2013 para 80% em 2023. No entanto, a dependência desses recursos ainda é elevada, o que acarreta impactos ambientais e climáticos em escala global (Energy Agency, 2021; Internacional energy agency, 2024).

O uso de fontes de energia não renováveis está associado a impactos ambientais e à deterioração da saúde da população. A queima desses combustíveis libera substâncias nocivas e gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO_2), principal responsável pelas mudanças climáticas e pelo aquecimento global; monóxido de carbono (CO), um gás tóxico que afeta a oxigenação do sangue; óxidos de enxofre (SO_x), que contribuem para a formação de chuva ácida, danificando o ecossistema, monumentos e edificações; e os óxidos de nitrogênio (NO_x), que, além de intensificarem a chuva ácida, favorecem a formação de uma neblina tóxica nas cidades (*smog fotoquímico*), reduzindo a qualidade do ar nas áreas urbanas (Pedro Azevedo, 2013; Rani et al., 2011; Sillman, 2003).

Além disso, a queima de combustíveis fósseis libera partículas sólidas finas ou materiais particulados, que são capazes de penetrar nos pulmões e, consequentemente, causar doenças respiratórias como asma, bronquite e câncer (Oreskes, 2004; Qin et al., 2013).

Diante dos diversos problemas associados ao uso de combustíveis à base de carbono, torna-se urgente fazer a substituição dessas fontes por alternativas renováveis. O crescente movimento global em direção à sustentabilidade, fortemente impulsionado por políticas públicas, acordos internacionais e metas de descarbonização, tem estimulado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novas tecnologias e recursos energéticos capazes de substituir os combustíveis fósseis. Observa-se, em escala global, uma tendência de transição energética, caracterizada pelo aumento gradual da participação de fontes renováveis na matriz energética, embora os combustíveis fósseis ainda desempenhem papel dominante em muitos países (Bioblog/Novozymes, 2017).

Pesquisas apontam que, entre as alternativas renováveis, o hidrogênio é considerado uma fonte de grande potencial. Cada quilograma de hidrogênio libera cerca de 2,4 vezes mais energia do que o gás natural, correspondendo a 242 kJ/mol. Além disso, a queima do hidrogênio libera apenas água e energia, sem produzir gases poluentes ou resíduos, conforme a Equação 1 (De Lara; Richter, 2023) :



Quando armazenado na forma líquida, o volume do hidrogênio é reduzido significativamente, o que facilita o transporte e o armazenamento em relação ao estado gasoso. O volume ocupado com hidrogênio no estado líquido chega a ser equivalente 1/700 do volume ocupado no estado gasoso. Em condições próximas à pressão atmosférica, o hidrogênio apresenta ponto de ebulição em torno de 20 K (-253 °C), sendo, portanto, necessária a utilização de condições criogênicas para sua liquefação e manutenção no estado líquido. Em outras palavras, o gás hidrogênio só se liquefaz em temperaturas extremamente baixas. Essa exigência torna o armazenamento tecnicamente desafiador. Para viabilizá-lo, são necessários sistemas de isolamento térmico altamente eficientes, geralmente baseados em tanques criogênicos com isolamento a vácuo e

camadas refletivas. Esses sistemas têm como objetivo minimizar perdas por evaporação (*boil-off*) e reduzir o consumo energético associado à refrigeração contínua (Ryabchuk et al., 2016).

O hidrogênio está presente na natureza em abundância, porém a maior parte se encontra combinado com outros elementos, formando moléculas covalentes. Por isso, o hidrogênio constitui uma fonte secundária de energia, ou seja, é preciso gerar hidrogênio puro primeiro, para depois utilizá-lo como fonte de energia (Almeida et al., 2019).

É possível obter hidrogênio puro a partir de diferentes matérias primas. Alguns exemplos são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 – Diferentes métodos de produção de gás hidrogênio com diferentes fontes de energia e sua respectiva eficiência energética.

Matéria-prima	Métodos de produção	Eficiência energética	Fonte
Água	Eletrólise alcalina	61-82%	Parra et al., 2019
Biomassa	Termólise via pirólise	35-50%	Dawood; Anda; Shafiullah, 2020
Biomassa	Termólise via gaseificação	35-50%	El-Emam; Özcan, 2019
Carvão	Termólise via gaseificação	74-85%	Mah et al., 2019
Hidrocarbonetos	Processo de oxidação parcial de combustíveis fósseis	60-75%	Pinsky et al., 2020
Gás natural	Reforma a vapor de metano	74-85%	Pinsky et al., 2020

Fonte: De Lara; Richter, 2023

No entanto, a principal via de obtenção do hidrogênio ainda se dá a partir de combustíveis fósseis, como gás natural e petróleo. Esse processo confere ao hidrogênio um caráter ambientalmente desfavorável, pois, embora sua queima seja limpa, a produção do hidrogênio puro resulta na emissão de gases poluentes e resíduos. Por isso, se torna importante a pesquisa e o desenvolvimento de métodos mais sustentáveis e limpos para sua produção (Epe, 2019).

O hidrogênio puro pode ser produzido de forma limpa e sustentável a partir de fontes de energia renováveis, como a solar e a eólica, ou por meio da quebra da molécula de água. Nesse caso, o hidrogênio utilizado como fonte de energia é denominado “hidrogênio verde”. Estudos recentes indicam que a produção de hidrogênio verde pode contribuir de forma significativa para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o avanço da transição energética global, especialmente quando integrada a matrizes energéticas baseadas em fontes renováveis (De Lara; Richter, 2023; Gondim; Matias, 2024; Jumah, 2024).

Atilhan e seus colaboradores projetavam que a demanda global de hidrogênio alcançaria 120 milhões de toneladas em 2024 (Atilhan et al., 2021; IEA, 2023). Entretanto, os dados oficiais da Agência Internacional de Energia – IEA indicam que esse valor foi cerca de 97 milhões de toneladas em 2023 e uma estimativa de quase 100 milhões em 2024 (Atilhan et al., 2021; IEA, 2023). Para 2025, ainda não há valores consolidados, mas projeções de mercado apontam uma demanda entre 105 e 115 milhões de toneladas (Alex Böser, 2025; StatRanker, 2025).

Na transição energética, o hidrogênio está se consolidando como uma alternativa estratégica para substituir fontes de energia convencionais, especialmente em setores onde a eletrificação é desafiadora, como transporte aéreo, transporte de longa distância e transporte marítimo. A Alemanha, por exemplo, estabeleceu metas de grande escala em sua Estratégia Nacional de Hidrogênio, visando produzir até 10 GW de hidrogênio verde até 2030 e importar até 70% de sua demanda futura de hidrogênio de fontes internacionais (BMWK, 2023; Vasconcelos; Mello, 2021). Também foi estabelecido um mandato para que 12% dos combustíveis de transporte sejam derivados de hidrogênio verde até 2040, alinhando-se às diretrizes da União Europeia (Fuel Cells Works, 2025). O Japão planeja investir aproximadamente 98,8 bilhões de dólares nos próximos

15 anos para construir uma cadeia de suprimento de hidrogênio, visando reduzir custos e garantir a disponibilidade estável do hidrogênio (JETRO, 2025). No contexto brasileiro, iniciativas recentes evidenciam o crescente interesse estratégico no desenvolvimento da economia do hidrogênio. Destaca-se a inauguração do Laboratório de Hidrogênio (LabH₂) pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), no estado de São Paulo, fruto de um investimento da ordem de R\$ 50 milhões. O laboratório foi concebido como um ambiente multiusuário de pesquisa, desenvolvimento e inovação, com foco em soluções para toda a cadeia produtiva do hidrogênio, abrangendo produção, armazenamento, transporte, usos finais e certificação, com ênfase em segurança e mitigação de riscos. Alinhado ao Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂) e ao Plano Estadual de Energia 2050, o LabH₂ visa fortalecer as bases tecnológicas nacionais, promover a capacitação de recursos humanos e viabilizar a demonstração de soluções em níveis elevados de maturidade tecnológica, contribuindo para a redução de riscos de financiamento e para a inserção do Brasil no mercado global de hidrogênio de baixo carbono (Secretaria de Ciência, 2025).

Um processo muito comum para a produção limpa de hidrogênio é a eletrólise da água, utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis, como a solar e a eólica. (Almeida et al., 2019; Carvalho et al., 2021). Quando a eletrólise da água ocorre com o uso de um catalisador, o processo é denominado eletrocatalise. O catalisador facilita a reação ao fornecer um mecanismo cinético alternativo, mais favorável energeticamente (Du et al., 2023; Xiao et al., 2022). Isso promove etapas com barreiras energéticas menores. Como resultado, a quantidade de energia que deve ser adicionada ao sistema para impulsionar o processo se torna menor (Acar; Dincer; Naterer, 2016).

Diversos estudos já investigaram a atuação de átomos ou moléculas de *Ni*, *Ru*, *MoS₂*, *Co*, óxidos metálicos e metais nobres, especialmente aqueles do grupo da platina, como *Pt*, *IrO₂* e *RuO₂*, no processo de desprendimento do hidrogênio. Entre eles, catalisadores baseados em metais nobres demonstraram alta eficiência nessa reação. No entanto, além do custo elevado, as reservas disponíveis desses metais são limitadas e insuficientes para atender a uma produção em larga escala, tornando seu uso inviável em aplicações globais. Além disso, os catalisadores à base de metais nobres são sensíveis à

contaminação e podem perder atividade ao entrarem em contato com impurezas (Roger; Shipman; Symes, 2017; Zhu et al., 2020).

Já os catalisadores à base de metais de transição (como *Ni*, *Co* e *Fe*) apesar de apresentarem um custo mais acessível, possuem menor eficiência e atividade catalítica reduzida, além de exibirem taxas de reação mais lentas. Outra desvantagem desses materiais é a suscetibilidade à corrosão, podendo sofrer, por exemplo, passivação, um fenômeno em que ocorre a formação de camadas de óxidos sobre o catalisador, reduzindo sua eficiência ao longo do tempo. Diante desses desafios, uma alternativa promissora é a substituição parcial ou total dos metais nobres e de transição nos catalisadores, buscando soluções mais sustentáveis e eficientes (Roger; Shipman; Symes, 2017; Zhu et al., 2020).

Os catalisadores metálicos ou os óxidos metálicos são os mais abordados pelas pesquisas. Também são os catalisadores utilizados atualmente nos processos comerciais de eletrocatalise de hidrogênio. Porém, buscar alternativas sustentáveis é o ideal (Martha; Nashim; Parida, 2013; Martin et al., 2014; Wu et al., 2014). Nessa busca por catalisadores livres de metais e mais sustentáveis, o nitreto de carbono grafítico tem ganhado bastante destaque. Esses materiais à base de carbono possuem condutividade consideravelmente alta e, além disso, um custo baixo, o que os torna candidatos promissores (Dong et al., 2022; Liu et al., 2022).

Como o carbono associado ao nitrogênio possui capacidade catalítica elevada, ele pode facilitar a reação desejada. O $g - C_3N_4$ possui uma estrutura adaptável, um custo mais baixo quando comparados com os metais nobres e óxidos, além de apresentar um teor de nitrogênio elevado, que serve como sítio ativo para a reação (Thomas et al., 2008). No entanto, apesar dessas vantagens ele também apresenta algumas desvantagens como baixa área superficial específica e condutividade eletrônica limitada, que restringem seu desempenho catalítico. Por isso, modificações estruturais e funcionais são necessárias para aprimorar sua eficiência na aplicação desejada (Pawar et al., 2016).

Diante disso, este estudo busca contribuir para a compreensão das reações envolvidas na eletrocatalise da água, utilizando $g - C_3N_4$ como catalisador. Além disso, foi analisado o efeito da adição de platina (*Pt*), nióbio (*Nb*) e fósforo (*P*) como dopantes associados ao $g - C_3N_4$, com o objetivo de

aumentar sua eficiência. O trabalho também investiga o perfil termodinâmico do sistema, comparando a atividade do catalisador prístino com aquela obtida na presença dos dopantes. A estrutura, as propriedades e os detalhes do modelo teórico do $g - C_3N_4$ utilizado neste estudo são apresentados na Seção 2.15.

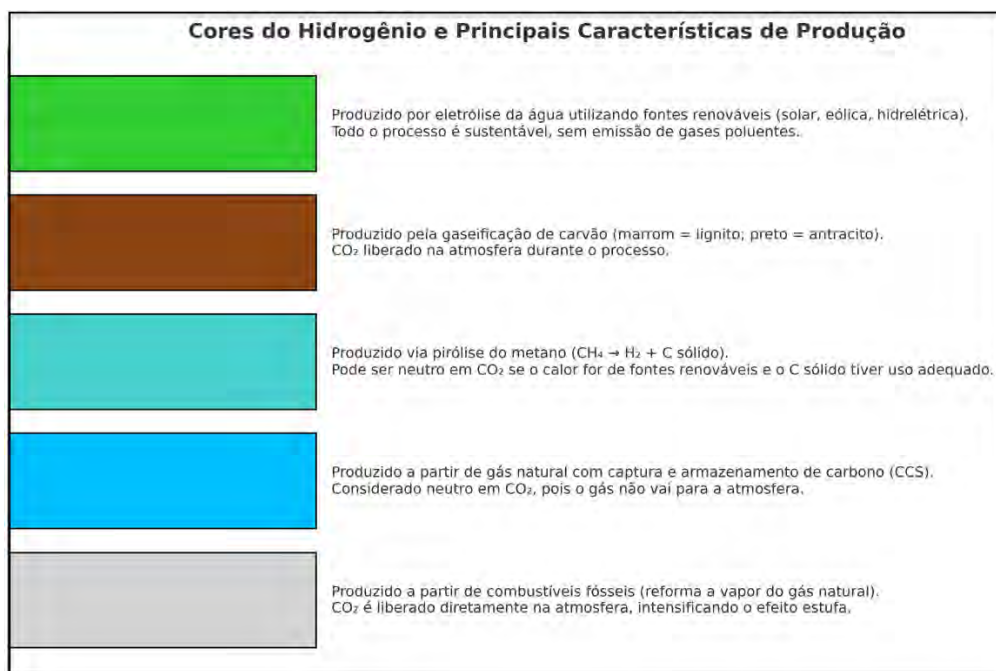
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa revisão bibliográfica aborda aspectos essenciais para o desenvolvimento do trabalho. Inicialmente, serão apresentados o hidrogênio como fonte de energia, suas características, formas de produção e armazenamento. Em seguida, serão introduzidos conceitos fundamentais para a compreensão da eletrocatalise e as características do catalisador. Posteriormente, será descrito o processo de eletrólise da água, com foco em suas etapas principais, além das características do catalisador empregado.

2.1 As Diferentes rotas de produção do gás hidrogênio

O hidrogênio gasoso é um elemento incolor que pode ser produzido por diferentes métodos, recebendo denominações distintas associadas a cores, que varia de acordo com sua forma de obtenção. Quando utilizado como fonte de energia, ele é classificado como hidrogênio cinza, azul, marrom/preto, turquesa ou verde, dependendo da origem da energia empregada em sua produção. No entanto, apenas o hidrogênio obtido por meio de fontes renováveis, sem a emissão de CO_2 , é considerado verdadeiramente sustentável (Ajanovic; Sayer; Haas, 2022). A Figura 1 apresenta as principais características das diferentes cores do hidrogênio e seus respectivos processos de produção.

Figura 1 - Classificação do hidrogênio por cores, de acordo com a fonte energética e processo de produção. O hidrogênio cinza, azul, turquesa, marrom/preto e verde apresentam diferentes impactos ambientais e níveis de sustentabilidade.



Fonte: Elaboração própria

O hidrogênio azul apesar de não ser totalmente sustentável, pode contribuir para a redução de emissão de CO_2 na atmosfera, durante o processo de transição energética. Esse tipo de hidrogênio é produzido a partir de hidrocarbonetos, sendo o principal utilizado o gás natural. Durante o processo de obtenção do H_2 puro é liberado CO_2 , no entanto, o CO_2 é capturado e armazenado no subsolo. Esse processo é chamado de “captura e armazenamento de carbono”. Devido a isso o processo é considerado neutro em relação à emissão do CO_2 , pois apesar de produzido, o gás poluente não vai para a atmosfera. Em 2021, em todo o mundo havia apenas duas empresas, a Shell, no Canadá, e a Air Products, no Texas, que produziam hidrogênio azul a partir de gás natural (Howarth; Jacobson, 2021). Já o hidrogênio cinza, que já é usado em grande escala, principalmente, na indústria química, também é produzido a partir de combustíveis fósseis via reforma a vapor, no entanto, ao contrário do

azul, o CO_2 é liberado na atmosfera, intensificando o efeito estufa (Figueiredo; Cesar, 2021).

O hidrogênio turquesa também utiliza o gás natural para sua produção, mas o processo é um pouco diferente. Aqui o gás natural é decomposto em H_2 e carbono sólido em um processo térmico chamado fissão térmica do metano (CH_4) ou pirólise do metano. Para o hidrogênio turquesa ser neutro em relação ao CO_2 , basta que o fornecimento de calor para o reator de alta temperatura seja a partir fontes renováveis e que o carbono sólido seja usado em outras aplicações (Newborough; Cooley, 2020).

O hidrogênio marrom, produzido com carvão marrom (lignito) e o hidrogênio preto, produzido com carvão preto (antracito) são produzidos pelo processo de gaseificação, no qual materiais ricos em carbono são convertidos em H_2 e CO_2 . Neste caso, o CO_2 é liberado na atmosfera (Figueiredo; Cesar, 2021).

Por último tem-se o hidrogênio verde, no qual a eletricidade utilizada no processo é proveniente de fontes renováveis de energia, como hidrelétrica, solar ou eólica, ou seja, fontes que não emitem gases poluentes nem geram resíduos. Esse nome se deve ao fato de que todo o processo, desde a produção do H_2 puro até seu uso como fonte de energia, ocorre de forma sustentável e sem impacto ambiental significativo (IEE USP, 2024).

2.2 Hidrogênio verde como Fonte de Combustível

O uso do hidrogênio produzido de forma limpa como fonte de energia apresenta diversas vantagens e desafios. Entre as principais desvantagens está o alto custo de produção, já que o hidrogênio verde ainda é mais caro do que os combustíveis fósseis, exigindo investimentos significativos para a redução desses custos. Além disso, perdas ao longo dos processos de conversão e utilização afetam a eficiência energética global (IEE USP, 2024; Meda; Rajyaguru; Pandey, 2023).

Outro aspecto a ser considerado é o impacto social e ambiental, uma vez que a produção em larga escala de hidrogênio verde, principalmente por eletrólise, pode demandar grandes volumes de água e áreas específicas para

geração de energia renovável, o que pode gerar desafios relacionados ao uso sustentável desses recursos (IEE USP, 2024; Meda; Rajyaguru; Pandey, 2023).

Por outro lado, entre as vantagens do hidrogênio verde destaca-se sua versatilidade, que pode contribuir para a descarbonização de setores de difícil eletrificação, como as indústrias siderúrgica e química, além do transporte pesado, incluindo, navios, trens e caminhões. Adicionalmente, a capacidade de armazenamento de energia associada ao hidrogênio permite mitigar a intermitência das fontes renováveis, como solar e eólica, ao possibilitar o armazenamento da energia gerada para uso posterior (IEE USP, 2024; Meda; Rajyaguru; Pandey, 2023).

Apesar das limitações atuais, o hidrogênio verde configura-se como uma peça-chave na transição energética global. O avanço tecnológico e o aumento dos investimentos tendem a reduzir seus custos e ampliar sua viabilidade. Dessa forma, mesmo diante dos desafios, seus benefícios a longo prazo reforçam seu papel essencial na construção de uma matriz energética mais sustentável, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e promovendo um futuro energético mais limpo e equilibrado.

2.3 Sobrepotencial

O sobrepotencial é um fator crucial em processos como eletrólise, células a combustível e baterias, pois afeta diretamente a eficiência energética e a cinética das reações. Para toda reação eletroquímica, é calculado o potencial teórico necessário para que o processo ocorra. Contudo, na prática, para reações não espontâneas, o potencial elétrico real pode ser maior devido às resistências do sistema. Isso exige o fornecimento de um potencial extra, conhecido como sobrepotencial, a fim de superar a barreira cinética imposta pelo processo. Ou seja, é necessário fornecer o potencial determinado termodinamicamente, acrescido do potencial extra (Appel; Helm, 2014; Rahman; Kibria; Mullins, 2020).

O sobrepotencial representa o excesso de voltagem necessário para compensar as perdas que o sistema sofre devido a fatores como a reorganização de moléculas na interface eletrodo-eletrólito, fenômenos de adsorção na

superfície do eletrodo, resistência elétrica e limitações na velocidade de transferência de cargas. Devido a essas resistências, a reação pode apresentar barreiras energéticas elevadas e uma cinética lenta (Acar; Dincer; Naterer, 2016; Gomes, 2022).

O excesso de potencial fornecido permite que a reação seja acelerada ao reduzir as barreiras cinéticas associadas às etapas de transferência de carga. O valor do sobrepotencial pode ser determinado pela diferença entre o valor do potencial elétrico real, requerido experimentalmente para que a reação ocorra, e o valor do potencial teórico, determinado termodinamicamente. A potência elétrica (P) depende diretamente da voltagem (V) e da corrente elétrica (I), conforme a equação $P = V \times I$. Assim, o excesso de voltagem fornecido à reação resulta em um aumento na potência elétrica. Como potência é a taxa de energia por unidade de tempo, pode-se concluir que o consumo de energia elétrica do sistema também aumenta (Anantharaj et al., 2018; Appel; Helm, 2014).

Para otimizar processos eletroquímicos e minimizar o sobrepotencial, podem ser adotadas diversas estratégias, como: o uso de catalisadores eficientes, que reduzem a barreira de ativação das reações; a melhoria da condutividade do eletrólito, diminuindo a resistência ôhmica; o aumento da área superficial do eletrodo, facilitando a transferência de carga; e a agitação ou circulação do eletrólito, a fim de minimizar limitações de transporte de massa (Anantharaj et al., 2018).

2.4 *Bandgap*

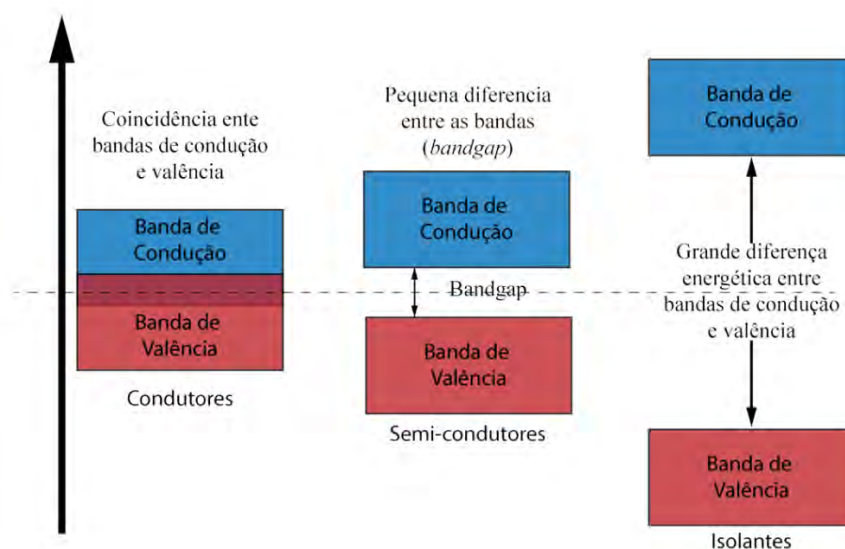
A compreensão da reação de eletrocatalise requer o conhecimento do sistema de bandas eletrônicas dos materiais, que inclui a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a lacuna de energia (*bandgap*). Esse sistema é fundamental para descrever a distribuição dos estados eletrônicos em semicondutores e isolantes, determinando suas propriedades elétricas e sua capacidade de conduzir carga (Lima et al., 2018; Narang; Garcia; Felser, 2021).

A banda de valência corresponde ao mais alto nível de energia ocupado por elétrons no estado fundamental do material. Os elétrons nessa região estão fortemente ligados aos átomos e, portanto, não participam da condução elétrica.

Acima da banda de valência encontra-se a banda de condução, de menor energia, que representa um conjunto de estados de energia disponíveis para receber os elétrons excitados. Quando elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, eles podem se mover livremente pelo material, possibilitando a condução elétrica (Narang; Garcia; Felser, 2021; William D. Callister, 2017).

Nos condutores, as bandas de valência e condução são sobrepostas, permitindo a livre movimentação dos elétrons e conferindo alta condutividade elétrica. Nos semicondutores, o *bandgap* apresenta um valor intermediário, permitindo a excitação térmica ou fotoinduzida dos elétrons para a banda de condução, viabilizando o transporte de carga sob determinadas condições. Já nos isolantes, a largura do *bandgap* é significativamente maior, dificultando a excitação dos elétrons e tornando a condução elétrica inviável em condições normais (Lima et al., 2018; Narang; Garcia; Felser, 2021). Na Figura 2 encontra-se esquematicamente a diferença das bandas dos diferentes tipos de material.

Figura 2 - Representação esquemática das bandas de valência e condução em diferentes classes de materiais: condutores, semicondutores e isolantes. Nos condutores, as bandas se sobrepõem, permitindo alta mobilidade eletrônica. Nos semicondutores, há um *bandgap* estreito que possibilita a excitação térmica ou fotoinduzida dos elétrons. Já nos isolantes, o *bandgap* é largo, o que dificulta a condução elétrica em condições normais.



2.5 Teoria da Matéria Condensada

A teoria da matéria condensada é um ramo da física que estuda as propriedades físicas de sistemas com um número grande de elétrons, átomos ou moléculas, em estados físicos densos como sólidos e líquidos. Ela é essencial para entender e projetar novos materiais com propriedades específicas, além de fundamentar o desenvolvimento de nanotecnologia, semicondutores, eletrônica quântica e outros avanços na ciência dos materiais (Roditi, 2005).

Essa teoria se baseia nas interações quânticas e coletivas entre as partículas de um material, as quais dão origem a propriedades macroscópicas observáveis e a fenômenos físicos como magnetismo, condutividade elétrica, estrutura de bandas, fônons, transições de fase e supercondutividade. Além dos estados clássicos da matéria (sólido, líquido e gasosos), também abrange fases exóticas, como supercondutores, superfluidos e condensados de Bose-Einstein.

Para descrever o comportamento eletrônico e estrutural da matéria, a Teoria da Matéria Condensada emprega diferentes métodos e abordagens teóricas, incluindo DFT, Teoria de Bandas, Teorema de Bloch, Teoria de Campos e o Modelo de Hubbard (Roditi, 2005).

No contexto desta tese, essa teoria é fundamental para compreender as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de materiais catalíticos, como o $g - C_3N_4$ e suas versões dopadas com platina, fósforo e nióbio, aplicados à reação de desprendimento de oxigênio (OER) em sistemas eletrocatalíticos. Por meio da DFT, é possível investigar a estrutura eletrônica de materiais semicondutores e metálicos, prever reações de adsorção, calcular energia livre de reação e determinar propriedades vibracionais com base em simulações atomísticas. No campo da eletrocatalise, a teoria permite compreender como o comportamento eletrônico em sólidos influencia diretamente a atividade catalítica, sendo a estrutura de bandas um fator determinante para a condução eletrônica e, conseqüentemente, para a eficiência do catalisador (Dovesi et al., 2018; Michael P. Marder, 2000).

Além disso, a natureza dos sítios ativos em materiais como o $g - C_3N_4$ pode ser investigada por meio dessa teoria, elucidando como os elétrons participam das reações químicas, como ocorre a quebra da ligação O–H na

água, ou como os intermediários reacionais são estabilizados sobre a superfície do catalisador.

A estrutura de bandas é um dos conceitos centrais da matéria condensada, pois ela descreve os níveis de energia disponíveis para os elétrons em um sólido. O *bandgap*, determina se o material é condutor, semicondutor ou isolante. No caso do $g - C_3N_4$, que é um semicondutor com *bandgap* em torno de 2,7 eV, a teoria de bandas ajuda a entender como ele pode ser ativado por luz visível ou corrente elétrica, e como dopantes como platina, nióbio ou fósforo podem modificar sua estrutura eletrônica, favorecendo a adsorção de espécies reativas como OH^* , O^* e OOH^* na OER (Michael P. Marder, 2000).

A teoria também contempla os fônons, que são as quantizações das vibrações da rede cristalina. O estudo de fônons, especialmente no ponto gama Γ , permite obter informações sobre as frequências vibracionais, a estabilidade dinâmica, e o comportamento térmico do material estendido (Charles Kittel, 2005; Giannozzi et al., 2009a).

Para melhor entendimento, vale ressaltar que o ponto Γ corresponde ao centro da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco de um cristal, no qual todas as células unitárias vibram em fase, permitindo a obtenção das frequências vibracionais associadas aos modos ópticos e a avaliação da estabilidade dinâmica local do cristal. Ele representa a situação em que o vetor de onda $K = 0$, ou seja, considera que não há variação espacial na fase da onda eletrônica ou vibracional associada. Ele é utilizado para cálculo de bandas eletrônicas e modos vibracionais (Ramírez; Böhm, 1986).

O teorema de Bloch, mais bem explicado na sessão abaixo, também é um princípio importante para a Teoria da Matéria Condensada. Esse teorema descreve como os elétrons se movem em potenciais periódicos, como os encontrados em cristais, e fundamenta o uso de ondas planas para representar as funções de onda eletrônicas em materiais periódicos e sólidos. Tal abordagem é empregada em pacotes de cálculo de estrutura eletrônica e é essencial para o estudo de materiais dopados, pois possibilita a modelagem de variações locais — por exemplo, a substituição por fósforo, platina ou nióbio — em uma rede cristalina estendida (Charles Kittel, 2005; Giannozzi et al., 2009a).

Na prática a Teoria da Matéria Condensada é aplicada por meio de métodos computacionais como o DFT com pseudopotenciais e ondas planas,

cálculos de fônons via Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT), modelagem de superfícies periódicas que servem para simular as reações na interface sólido-líquido e de modelos termodinâmicos, como o gás de rede para adsorvatos parcialmente imobilizados (Baroni et al., 2001a; Dovesi et al., 2018).

O modelo de gás de rede é uma abordagem da termodinâmica estatística, utilizada para descrever propriedades de espécies adsorvidas em superfícies sólidas, com ênfase na avaliação de entropias. Diferente do comportamento observado em um gás ideal, no qual as moléculas são livres para se mover em todas as direções no espaço, no modelo de gás de rede considera-se que os átomos ou moléculas adsorvidas ficam restritas a posições específicas da superfície do sólido. Essas posições correspondem a sítios de adsorção fixos, organizados como uma "rede" cristalina, em que cada adsorvato pode ocupar apenas um ponto dessa estrutura. Essa limitação espacial reflete a imobilidade parcial das espécies na superfície e influencia diretamente nas contribuições entrópicas e energéticas associadas ao sistema (Campbell; Sprowl; Árnadóttir, 2016; Li; Jensen, 2002).

A Teoria da Matéria Condensada representa a base teórica que sustenta toda a modelagem computacional desenvolvida nesta tese. Ela permite compreender, em nível atômico e eletrônico, como os materiais catalíticos se comportam e reagem, auxiliando no desenvolvimento racional de novos catalisadores para processos sustentáveis, como a produção de hidrogênio verde por eletrólise da água.

2.6 Teorema de Bloch

O Teorema de Bloch descreve o comportamento dos elétrons em um potencial periódico, como o encontrado em sólidos cristalinos. Ele estabelece que as soluções da equação de Schrödinger podem ser expressas como ondas planas moduladas por funções periódicas, ou seja, para materiais periódicos as funções de onda dos elétrons são o produto de uma onda plana e uma função periódica. A periodicidade do potencial faz com que os estados eletrônicos sejam

quantizados e organizados em bandas de energia, em vez de níveis discretos, como ocorre em átomos isolados. Por isso, o Teorema de Bloch fundamenta o conceito de bandas de energia, essencial para compreender semicondutores, isolantes e metais (Charles Kittel, 2005).

A solução da equação de Schrödinger para um elétron em um potencial periódico é expressa como:

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (2)$$

No qual, $\psi_k(r)$ representa a função de onda do elétron, $u_k(r)$ a função periódica com a mesma periodicidade da rede cristalina, k é o vetor de onda no espaço recíproco e r representa o vetor de posição. Normalmente, utiliza-se bases de ondas planas para expandir essa função de Bloch nos sistemas cristalinos (Charles Kittel, 2005).

O Teorema de Bloch é fundamental para a descrição da estrutura eletrônica em cristais e para a compreensão da quantização dos estados eletrônicos em bandas de energia, permitindo a formulação da Teoria de Bandas e a aplicação de métodos computacionais avançados, como o DFT.

A Teoria de Bandas classifica os materiais como condutores, semicondutores e isolantes. Esse conceito permitiu à física do estado sólido desenvolver modelos para prever propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais, explicando desde a condutividade elétrica em metais e semicondutores até o funcionamento de tecnologias como transistores, células solares e LEDs. Além disso, a análise da estrutura vibracional por meio do cálculo de fônons fornece informações fundamentais sobre propriedades térmicas e ópticas dos materiais, sendo amplamente utilizada em simulações computacionais e no design de novos materiais (Charles Kittel, 2005).

Além disso, a zona de Brillouin desempenha um papel fundamental na caracterização dos estados eletrônicos. Ela é definida como a região de pontos do espaço recíproco mais próxima do ponto Γ (ponto origem do espaço recíproco) do que de qualquer outro ponto da rede recíproca. Essa zona permite restringir o estudo da dispersão eletrônica a uma região finita do espaço

recíproco, otimizando a descrição das propriedades dos materiais cristalinos (Charles Kittel, 2005).

2.7 Teoria do Funcional da Densidade com ondas planas

O DFT é um dos principais métodos para estudar computacionalmente a estrutura eletrônica de sólidos. Em vez de utilizar a função de onda do sistema completo, como na equação de Schrödinger, a DFT descreve o sistema por meio da densidade eletrônica $\rho(r)$. Em cálculos para sólidos cristalinos, as funções de onda são representadas em espaço recíproco usando uma base de ondas planas.

Os fundamentos da DFT são baseados nos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964). Esses teoremas estabelecem que a energia é um funcional único da densidade, cuja minimização em relação à densidade eletrônica fornece a energia do estado fundamental. Na prática, busca-se a densidade eletrônica que minimize esse funcional e, assim, determine a energia do estado fundamental. Entretanto, como a forma exata desse funcional não é conhecida, recorrem-se a aproximações como a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), entre outras para descrever os termos de troca e correlação. Dessa forma, torna-se possível a aplicação da DFT a sistemas reais, partindo do princípio de que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente todas as propriedades do sistema (Provost, 2019).

Para obter a densidade eletrônica, utiliza-se normalmente o Hamiltoniano da equação de Kohn-Sham, a formulação mais amplamente utilizada da DFT, ainda que não seja a única abordagem disponível. Esse formalismo propõe a construção de um sistema auxiliar de elétrons fictícios, não interagentes, que é capaz de representar a densidade do sistema real integrante, permitindo calcular propriedades eletrônicas com maior eficiência computacional. Além de incorporar os termos de energia cinética, potencial externo $V_{ext}(r)$ e os potenciais de Hartree $V_H(r)$ e de troca-correlação $V_{xc}(r)$, permitindo descrever

sistemas multieletrônicos de maneira aproximada. A equação é dada por (Kohn; Sham, 1965):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (3)$$

Pelo Teorema de Bloch, as funções de onda eletrônicas em sólidos podem ser expressas como um produto entre um termo oscilatório no espaço recíproco e uma parte periódica no espaço real. Essa parte periódica possui a mesma periodicidade da rede cristalina e, por isso, pode ser expandida como uma série de Fourier em termos dos vetores da rede recíproca G . Assim, as funções de onda são representadas como combinações lineares de ondas planas, caracterizadas pelos coeficientes $C_i, (G + k)$ (Kohn; Sham, 1965).

Ao inserir essa expansão na equação de Kohn-Sham e aplicar a transformada de Fourier, obtém-se a forma da equação de Kohn-Sham no espaço recíproco, que relaciona os termos cinéticos e os potenciais externos, de Hartree e de troca-correlação com os coeficientes das ondas planas. Essa forma matricial constitui a base dos métodos de ondas planas usados em cálculos de DFT para sólidos cristalinos e é apresentada na equação 4:

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{GG'} + (V_{ext} + V_H + V_{xc})(G - G') \right] \times c_{i,(G'+k)} = E_i c_{i,(G+k)} \quad (4)$$

A reformulação no espaço recíproco torna o problema mais eficiente computacionalmente e permite tratar elétrons em um potencial periódico infinito. Nesse formalismo, impõe-se uma energia de corte que limita a expansão em ondas planas aos termos com energia cinética abaixo desse valor, reduzindo o custo computacional. Esse potencial periódico idealizado representa a repetição indefinida do campo eletrostático da rede cristalina, possibilitando o uso do teorema de Bloch e de bases de ondas planas (Charles Kittel, 2005).

Em sistemas com simetria translacional, como cristais, a soma sobre todos os vetores de onda k pode ser aproximada por uma integral devido à alta

densidade de estados nos pontos da primeira zona de Brillouin. Essa soma é dada pela equação:

$$\sum_k A(k) \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int A(k) d^3k \quad (5)$$

onde $A(k)$ representa uma propriedade física do sistema e V é o volume da célula unitária. Essa abordagem é essencial na física do estado sólido para tratar propriedades macroscópicas de materiais, já que facilita o cálculo de grandezas físicas.

Para resolver numericamente a integral da Equação 5, utiliza-se uma amostragem discreta de pontos k . Isso permite solucionar o problema de encontrar a densidade de energia total de um sistema, por exemplo. Ao discretizar o espaço de pontos k obtém-se a aproximação:

$$A(k) = \sum_k [w(k) \cdot f(k)] \quad (6)$$

Essa aproximação resolve o problema de ter que se integrar sobre todo o espaço da primeira zona de Brillouin (mostrado na Equação 9) ou seja a nova Equação 6 representa de forma discretizada o espaço de pontos k . A escolha da amostragem dos pontos k é crucial para garantir a convergência de propriedades físicas, como a energia total do sistema. O método de Monkhorst-Pack é comumente adotado para gerar um conjunto representativo de pontos na zona de Brillouin, otimizando os cálculos de densidade eletrônica na metodologia DFT. 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 (Monkhorst; Pack, 1976).

As funções de ondas planas são compatíveis com condições periódicas de contorno, tornando esse método aplicável a qualquer tipo de cristal. Para evitar o tratamento explícito de regiões próximas ao núcleo (como os elétrons do core), onde as funções de onda oscilam rapidamente, são utilizados pseudopotenciais, que substituem o potencial real do núcleo por um potencial

suavizado. Essa abordagem permite reduzir significativamente o número de elétrons tratados explicitamente e, conseqüentemente, o custo computacional, pois diminui o número de funções de base necessárias. As funções de onda resultantes, que correspondem aos elétrons de valência, são assim suavizadas e adequadas para expansão em ondas planas, preservando as propriedades físicas essenciais do sistema (Provost, 2019).

O uso de ondas planas apresenta a vantagem de simplificar os operadores diferenciais, como o operador de energia cinética, que passa a ser tratado de forma mais direta no espaço recíproco, tornando a solução computacional mais eficiente. Isso é possível pois as ondas planas são funções simples, permitindo que os operadores diferenciais sejam tratados de forma eficiente no espaço recíproco. Nesse espaço, o laplaciano, que no espaço real é um operador diferencial de segunda ordem, torna-se apenas uma multiplicação por um valor numérico associado ao vetor de onda, simplificando os cálculos e reduzindo significativamente o custo computacional. A compatibilidade com a transformada de Fourier, também é uma vantagem, uma vez que a DFT usa a transformada de Fourier para converter funções do espaço real para o espaço recíproco, facilitando cálculos com potenciais periódicos. Além disso, as ondas planas proporcionam um tratamento uniforme para qualquer cristal, pois a base não depende da simetria de rede do cristal, tornando a uma abordagem amplamente aplicável.

Entretanto a utilização das ondas planas é ineficiente para sistemas com vacâncias, que são “buracos” deixados na estrutura quando um átomo é removido do cristal, ou moléculas isoladas, pois como são distribuídas por todo o espaço, não são ideais para sistemas com regiões vazias como moléculas no vácuo. Como a expansão em ondas planas pode envolver infinitos termos, em sua utilização há necessidade de uma energia de corte (E_{corte}) para limitar o número de ondas planas que será utilizado nos cálculos. Essa energia de corte define o número máximo de vetores G e obedece a equação:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 < E_{corte} \quad (7)$$

Sendo que, quanto maior a E_{corte} , mais precisa é a solução e maior o custo computacional (Provost, 2019).

2.8 Fônons e Propriedades Vibracionais

A aplicação do Teorema de Bloch na DFT e nos cálculos computacionais permite uma descrição detalhada da estrutura eletrônica dos sólidos, fornecendo informações cruciais sobre as propriedades elétricas e ópticas dos materiais. No entanto, a caracterização completa de um cristal não se restringe apenas ao seu comportamento eletrônico (Baroni et al., 2001a).

Além da estrutura eletrônica, é essencial compreender a dinâmica dos átomos dentro da rede cristalina, pois suas vibrações influenciam diretamente diversas propriedades macroscópicas do material. A interação entre os átomos na rede periódica dá origem a modos vibracionais quantizados, chamados fônons, que desempenham um papel fundamental na condutividade térmica, nas transições de fase e nas respostas ópticas dos materiais. Em outras palavras, os fônons representam a quantização das vibrações atômicas em um sólido, de forma análoga ao comportamento dos fótons, que quantizam as ondas eletromagnéticas. Há dois tipos de fônons: acústicos e ópticos. Os fônons acústicos correspondem a vibrações em que os átomos vizinhos oscilam de maneira coordenada, como ondas sonoras se propagando pela rede cristalina, sendo os principais responsáveis pela condução de calor no material. Já os fônons ópticos correspondem a vibrações em que os átomos vizinhos se movem em oposição, geralmente em cristais com mais de um átomo por célula unitária, e estão relacionados à interação do sólido com radiação eletromagnética, como em espectros de infravermelho e Raman (Baroni et al., 2001a).

Nesse contexto, o estudo das propriedades vibracionais dos sólidos, realizado por meio do cálculo de fônons, complementa as análises baseadas na estrutura eletrônica. Assim como os elétrons obedecem à estrutura de bandas, os fônons possuem uma dispersão de energia que pode ser estudada na primeira zona de Brillouin, fornecendo informações sobre as interações atômicas e o comportamento térmico do material (Baroni et al., 2001a).

A seguir, exploramos os conceitos fundamentais relacionados aos fônons e suas propriedades vibracionais, detalhando como esses modos vibracionais emergem da estrutura cristalina e como sua descrição matemática pode ser utilizada para prever características importantes dos materiais.

Assim como o vetor de onda k , o vetor q também pertence à primeira zona de Brillouin. Esse vetor é utilizado para descrever perturbações causadas pelos fônons, representando a vibração coletiva dos átomos na rede cristalina.

Além disso, os vetores q são fundamentais para a análise de diversas propriedades físicas dos materiais, como o espectro infravermelho (IV), a expansão térmica e o calor específico. A descrição desses modos vibracionais fornece uma base teórica essencial para compreender a resposta dos materiais a estímulos térmicos e ópticos, complementando o estudo da estrutura eletrônica (Giannozzi et al., 2009a).

A frequência dos fônons é uma função do vetor de onda q , localizado na primeira zona de Brillouin (Baroni et al., 2001a). A interação entre átomos na rede cristalina é descrita pela matriz dinâmica $D(q)$, construída a partir das constantes de força que descrevem as interações entre os átomos em uma rede cristalina. As matrizes dinâmicas $D_{\mu\nu}$ são representadas conforme a Equação 8:

$$D_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_v H_{\mu\nu}(q) e^{iq(R_\mu - R_\nu)} \quad (8)$$

onde M representa a massa dos átomos μ e ν , associado a $3 \times N_{\text{at}}$ coordenadas atômicas com N_{at} indicando o número de átomos na célula unitária. $H_{\mu\nu}$ é a matriz Hessiana (ou matriz das constantes de força $\mu\nu$) em relação às posições dos átomos, e R_μ e R_ν são as posições atômicas de μ e ν em suas células unitárias (Charles Kittel, 2005; Erba et al., 2015).

Para um vetor q fixo, os elementos da matriz dinâmica são calculados de maneira autoconsistente para todas as coordenadas atômicas dentro da célula unitária. Esse método tem origem direta na Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (Baroni et al., 2001a).

As frequências dos modos vibracionais ω_q , permitem determinar a dispersão dos fônons em cristais. Esses modos vibracionais, em número de

$3 \times N_{at}$, são obtidas pela diagonalização da matriz dinâmica $D_{\mu\nu}(q)$. Ao variar ω_q para diferentes valores de q , é possível determinar a dispersão dos fônons em um sistema cristalino. Esses modos vibracionais são classificados em fônons acústicos, que correspondem a vibrações simétricas, associadas a deslocamentos coletivos dos átomos, e fônons ópticos, associados a oscilações assimétricas entre diferentes sub-redes atômicas (Baroni et al., 2001a; Charles Kittel, 2005).

Os fônons que apresentam $q = 0$ e induzem um momento de dipolo não nulo são os fônons ativos no infravermelho (IV) e ficam no ponto Γ . Para um sistema cristalino contendo N_{at} átomos na célula unitária e $3 \times N_{at}$ frequências vibracionais do cristal, há 3 modos acústicos e $3 \times (N_{at} - 1)$ modos ópticos (Baroni et al., 2001a; Baroni; Giannozzi; Testa, 1987; Erba et al., 2015). A energia (ε) associada a cada modo vibracional (para cada ponto q) na primeira zona de Brillouin pode ser expressa como:

$$\varepsilon_m^{p,q} = (m + \frac{1}{2})\omega_{qp} \quad (9)$$

onde p indica o índice do fônon e m representa o número quântico vibracional (Baroni et al., 2001a; Erba et al., 2015).

2.9 Catalisadores

A utilização de catalisadores é uma abordagem amplamente estudada para aumentar a eficiência de reações de eletrólise, principalmente dos processos não espontâneos. O papel do catalisador é modificar a trajetória cinética da reação, promovendo um caminho alternativo energeticamente mais favorável (Da Silva et al., 2023; Marques; Stumbo; Canela, 2017). Além disso, sua superfície ativa facilita a adsorção dos reagentes, a reorganização das ligações químicas e a liberação dos produtos, reduzindo assim a energia de ativação do processo. Como resultado, a quantidade de energia externa necessária para impulsionar a reação diminui, ao mesmo tempo em que a taxa

reacional é intensificada, aprimorando significativamente a eficiência global do sistema (Acar; Dincer; Naterer, 2016).

Para que um catalisador seja eficaz na eletrólise da água, algumas propriedades fundamentais devem ser consideradas. Entre elas, destaca-se a elevada condutividade elétrica, essencial para otimizar a transferência de carga entre os reagentes e a superfície do catalisador. A estabilidade eletroquímica e estrutural também é crucial, pois garante a durabilidade do material em condições operacionais severas. Outro fator determinante é a presença de sítios ativos, cuja distribuição e acessibilidade influenciam diretamente a atividade catalítica. A composição eletrônica e química do material define sua capacidade de acelerar as reações eletroquímicas, tornando-o mais ou menos eficiente (Du et al., 2023; Xiao et al., 2022). Além disso, a viabilidade econômica do catalisador é um aspecto relevante para sua aplicação em larga escala, sendo necessário um equilíbrio entre desempenho e custo de produção. Por fim, a eficiência no transporte de massa, determinada pela morfologia e hidrofiliicidade do material, assegura que os reagentes alcancem rapidamente os sítios ativos e que os produtos sejam removidos de maneira eficaz, evitando inibições superficiais e garantindo a continuidade da reação (Du et al., 2023; Xiao et al., 2022).

2.10 Eletrólise

A eletrólise consiste em um processo eletroquímico no qual é utilizado uma corrente elétrica para promover uma reação química não espontânea. O processo converte energia elétrica em energia química e ocorre em uma célula eletrolítica. Simplificando, a eletrólise usa eletricidade para forçar que uma reação que, normalmente não aconteceria sozinha, aconteça.

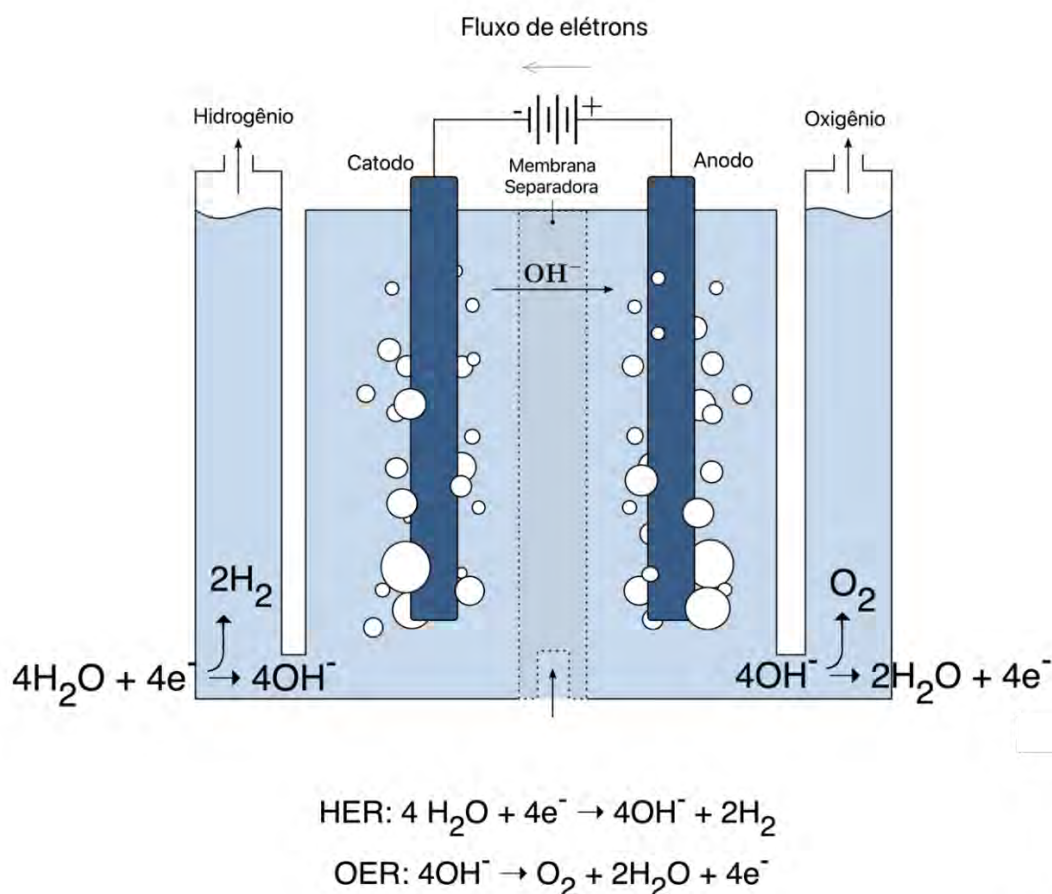
A célula eletroquímica é composta por uma fonte de energia externa, por eletrodos e por eletrólito. Geralmente, como fonte de energia externa é utilizado uma bateria ou uma fonte de corrente contínua, que fornecem eletricidade para impulsionar a reação. Os eletrodos podem ser feitos de materiais inertes como, grafite e platina ou materiais ativos como, cobre, zinco e ferro. O eletrodo positivo é chamado de anodo e nele ocorre a oxidação (perda de elétrons). Enquanto o

eletrodo negativo é conhecido como catodo e nele ocorre a reação de redução (ganho de elétrons). O eletrólito é a substância líquida que conduz a corrente elétrica, normalmente, soluções iônicas, que possuem íons dissolvidos, ou um sal fundido (Da Silva et al., 2023; Gomes, 2022).

Quando uma célula eletrolítica recebe energia externa, estabelece-se o movimento dirigido dos íons: os ânions migram para o anodo e os cátions para o cátodo. Nos eletrodos, essas espécies participam de reações químicas que resultam na formação dos produtos da eletrólise, os quais podem ser gases, metais ou outras substâncias, dependendo do sistema estudado.

A eletrólise da água, que constitui um dos possíveis caminhos para a produção de hidrogênio, pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Nesse processo, ocorre a quebra da molécula da água e liberação dos gases H_2 e O_2 , de acordo com a reação global: $(H_2O_{(l)} + energia \rightleftharpoons H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)})$. O processo ocorre através de duas semirreações: no catodo, dá-se a reação de redução, conhecida como reação de desprendimento do hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*), enquanto no anodo ocorre a reação de oxidação, denominada reação de desprendimento de oxigênio (OER - *Oxygen Evolution Reaction*). Em meio alcalino, o desprendimento do oxigênio apresenta uma cinética mais lenta devido ao elevado número de etapas envolvidas na transferência de elétrons e na reorganização dos intermediários de oxigênio, o que aumenta o sobrepotencial e, conseqüentemente, o consumo de energia do processo. Na Figura 3 é possível ver a ilustração dessa reação em meio alcalino (Khan et al., 2018; Tahir et al., 2017).

Figura 3 – Semirreações da eletrólise da água em meio básico.

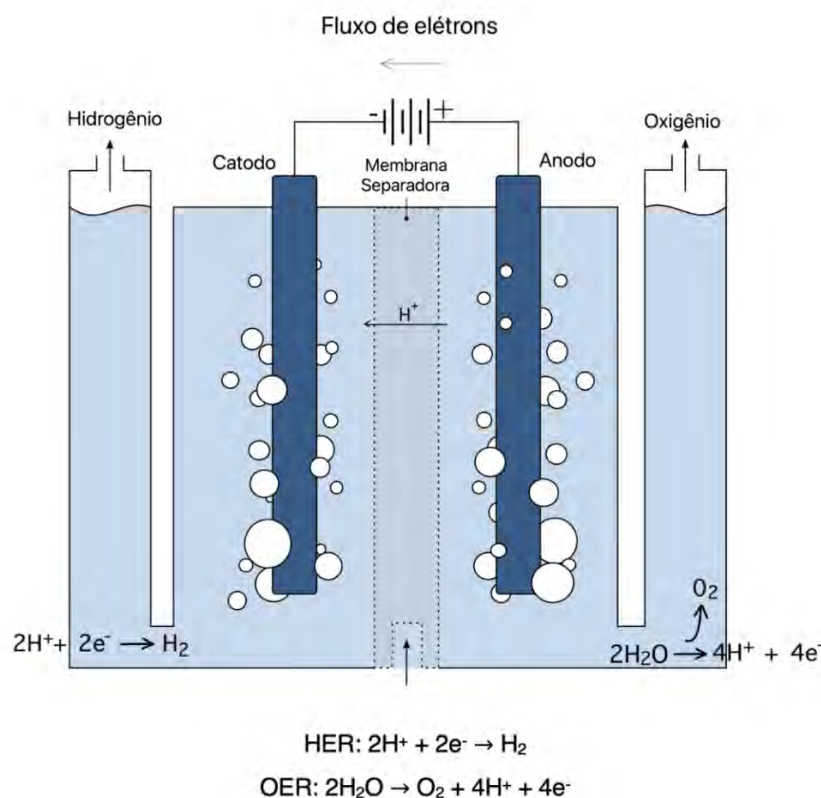


Fonte: Adaptado de Vidas; Castro, 2021.

A membrana separadora, na Figura 3, permite a passagem de íons hidróxidos (OH^-) e impede a mistura dos gases H_2 e O_2 que foram produzidos. Ao permitir a passagem seletiva dos íons hidróxidos do cátodo para o ânodo, a barreira garante o fechamento do circuito iônico. Se nenhuma barreira for utilizada no processo, pode ocorrer uma mistura dos gases gerados, que além de diminuir a eficiência da eletrólise, ainda aumenta o risco de explosão. A barreira auxilia na diminuição da resistência elétrica da solução e, por isso, pode reduzir um pouco o sobrepotencial necessário, ajudando a melhorar a eficiência da reação, uma vez que facilita o transporte dos íons (Grigoriev et al., 2020; Vidas; Castro, 2021).

Em meio ácido, diferentemente do meio alcalino, a HER no catodo envolve a redução dos íons H^+ presentes na solução ácida, resultando na formação de gás hidrogênio (H_2) na solução. Já na OER no anodo, a água é oxidada, formando gás oxigênio (O_2) e liberando prótons (H^+) na solução. A membrana separadora, nesse caso, cumpre o papel de permitir a passagem seletiva dos prótons (H^+), garantindo a condução iônica entre os eletrodos e evitando a mistura dos produtos gasosos (Grigoriev et al., 2020; Vidas; Castro, 2021). Em meio ácido, a cinética da OER pode ser relativamente mais favorável do que em meio alcalino devido à maior mobilidade dos prótons, o que contribui para a redução parcial do sobrepotencial necessário. No entanto, a estabilidade dos materiais eletrocatalíticos se torna um desafio, exigindo o uso de catalisadores à base de metais nobres para garantir a eficiência do processo (Schalenbach et al., 2016; Zoulias et al., 2004). Na Figura 4 é possível ver a ilustração dessa reação em meio ácido.

Figura 4 – Semirreações da eletrólise da água em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Vidas; Castro, 2021.

Em condições normais de temperatura e pressão, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio via eletrólise é uma reação endotérmica e não espontânea, o que faz com que a reação não seja favorável termicamente. Além disso, a reação possui barreiras energéticas altas e a cinética é lenta, devido a resistências no sistema, como reorganização de moléculas na interface eletrodo-eletrólito, fenômenos de adsorção na superfície do eletrodo, resistência elétrica e limitações na velocidade de transferência de cargas. Esses fatos também contribuem para que essa reação tenha uma eficiência mais baixa (Acar; Dincer; Naterer, 2016; Gomes, 2022).

Teoricamente o potencial necessário para que a reação de quebra da água ocorra é de 1,23 V, a partir das diferenças de potencial padrão de redução de OER e HER. Contudo, na prática, devido às resistências do sistema, o potencial elétrico real normalmente é maior. Isso exige o fornecimento de um sobrepotencial a fim de superar a barreira cinética imposta pelo processo. Ou seja, é necessário fornecer um potencial elétrico superior ao valor mínimo de 1,23 V, que é o valor determinado termodinamicamente, para que essa reação ocorra (Du et al., 2023; Rahman; Kibria; Mullins, 2020).

Em alguns contextos específicos, apesar de não ser economicamente competitiva para a produção massiva de hidrogênio, a eletrólise da água é viável. Essa tecnologia pode ser aplicada em estações espaciais e submarinos, onde é utilizada para gerar oxigênio respirável e hidrogênio como subproduto. Nesses casos, como não há uma alternativa viável de suprimento, a eletrólise se torna uma solução prática. Outro exemplo é produção de hidrogênio ultrapuro para ser utilizado por indústrias farmacêuticas e por indústrias de semicondutores, que também pode ser realizada através de eletrólise. Neste caso, o valor do investimento é justificado pela alta qualidade do gás que é produzido (Grigoriev et al., 2020; Li et al., 2021).

A eletrólise também pode ser empregada em locais isolados para o armazenamento de energia renovável. Para isso, essas áreas devem possuir grandes produções de energia eólica ou energia solar, pois o excesso de energia renovável gerado é utilizado para alimentar a eletrólise da água. O hidrogênio produzido pode ser armazenado e utilizado posteriormente para geração elétrica, ajudando a compensar a intermitência dessas fontes de energia. Apesar dessas aplicações pontuais, a eletrólise ainda possui um alto custo energético,

demanda uma infraestrutura complexa e requer uma quantidade enorme de água, o que impede de ser utilizada amplamente para suprir a demanda mundial de hidrogênio (Simoes et al., 2021).

Para essas aplicações comerciais mencionadas, a escolha dos catalisadores depende do grau de pureza exigido para o hidrogênio produzido e do tipo de eletrólise. Sistemas avançados, como a eletrólise em estações espaciais e submarinos, usam catalisadores à base de metais nobres, como *Pt*, *IrO₂*, *RuO₂*. Já em sistemas voltados para o armazenamento de energia, busca-se soluções mais econômicas como catalisadores a base de níquel e seus compostos, em processos de eletrólise alcalina (Grigoriev et al., 2020; Simoes et al., 2021).

2.11 Reação de desprendimento de Hidrogênio (HER)

A HER é um processo essencial para a produção de H_2 sustentável via eletrólise. Ela ocorre na interface eletrodo/eletrólito e varia com o meio eletrolítico escolhido, que pode ser ácido ou alcalino. Em meio ácido o H^+ age como doador de prótons de acordo com a Equação 10:



Já em meio alcalino, quem age como doador de prótons é a H_2O , de acordo com a Equação 11:



Seja em meio ácido ou em meio alcalino, esse processo envolve transferência de elétrons e adsorção/dessorção de intermediários na superfície do catalisador. A primeira etapa da HER consiste na adsorção do hidrogênio, no qual o H^+ ou a H_2O , ganha um elétron e se adsorve na superfície do catalisador, de acordo com as Equações 12 e 13:



No meio ácido o H^+ é o próton proveniente da solução ácida, o e^- é o elétron fornecido pelo eletrodo e H^* representa o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador. Já no meio alcalino, a H_2O é a fonte de prótons e o elétron e^- fornecido pelo eletrodo reduz a molécula de água produzindo um íon hidróxido OH^- e o H^* na superfície do eletrocatalisador. Essa primeira etapa da produção de hidrogênio é conhecida como etapa de Volmer (Markovića et al., 1996; Skúlason et al., 2007).

Assim que a primeira etapa é finalizada, ocorre a segunda etapa, no qual o H^* pode ser convertido em gás hidrogênio (H_2). A segunda etapa é conhecida como etapa de recombinação e a conversão do H^* em H_2 pode ocorrer por dois caminhos diferentes, sendo um o mecanismo de Tafel e o outro o mecanismo de Heyrovsky.

No mecanismo de Tafel ocorre a recombinação direta de hidrogênio adsorvido, no qual dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador se combinam para formar uma molécula de hidrogênio (H_2), que então se desprende do eletrodo, seguindo a Equação geral 14:



Esse mecanismo ocorre sem a necessidade do fornecimento adicional de elétrons. Ele é favorecido em catalisadores que promovem forte adsorção de hidrogênio, uma vez que essa característica facilita a interação entre os átomos adsorvidos. Além disso, a eficiência do processo depende da proximidade espacial dos hidrogênios adsorvidos na superfície do catalisador, o que aumenta a probabilidade de recombinação para a formação de H_2 . O mecanismo de Tafel predomina em catalisadores como a platina, pois suas propriedades - alta capacidade de adsorção e mobilidade dos átomos de hidrogênio na superfície, favorecem a recombinação dos átomos adsorvidos para formar H_2 . Já no mecanismo de Heyrovsky, que é uma dessorção eletroquímica, um átomo de

hidrogênio adsorvido reage com um próton (em meio ácido, H^+ ou em meio básico, H_2O) e um elétron adicional, formando o gás hidrogênio, de acordo com as Equações gerais 15 e 16 (Markovića et al., 1996; Skúlason et al., 2007):



Esse mecanismo necessita que uma nova transferência de elétrons ocorra. Como não depende da recombinação direta dos hidrogênios adsorvidos, pode ocorrer mesmo quando os átomos de hidrogênio adsorvidos estão distantes. Normalmente ocorre em materiais que possuem a energia de adsorção do hidrogênio menor, nos quais a recombinação via Tafel não é tão eficiente e é comum para catalisadores à base de metais não nobres como MoS_2 , Ni_2P e CoP (Prats; Chan, 2021).

Portanto, o que vai determinar o mecanismo empregado será o material do catalisador e das condições eletroquímicas. Quando utilizado metais nobres como catalisadores, o mecanismo de Tafel costuma ser predominante, devido à forte interação do hidrogênio com a superfície do metal. E se o material do catalisador for metais não nobres e semicondutores, o mecanismo que se sobressai é o de Heyrovsky, pois esses materiais possuem dificuldade de realizar a recombinação do hidrogênio (Markovića et al., 1996; Skúlason et al., 2007).

Para investigar a eficiência de um catalisador na reação de evolução do hidrogênio (HER), alguns parâmetros fundamentais devem ser analisados. O sobrepotencial (η) corresponde à voltagem adicional necessária, além do potencial teórico (0 V vs. RHE), para iniciar a reação. Valores menores de η indicam que o catalisador necessita de menos energia extra para promover a reação, refletindo maior eficiência. A inclinação de Tafel é outro parâmetro fundamental, pois descreve a cinética da HER e permite identificar qual mecanismo (Volmer, Heyrovsky ou Tafel) predomina. A frequência de reação (Turnover Frequency – TOF) quantifica o número de moléculas de H_2 formadas por segundo em cada sítio ativo, de modo que valores elevados refletem melhor

desempenho catalítico. Por fim, a estabilidade e a durabilidade do material devem ser verificadas por meio de testes de longo prazo, assegurando que o catalisador mantenha sua atividade ao longo do tempo (Prats; Chan, 2021).

Tanto no meio ácido como no meio básico, é a reação de Volmer que determina a cinética (velocidade) da HER. Isso porque essa etapa depende da transferência de carga e da interação do hidrogênio com o catalisador, que afetam diretamente a velocidade global da reação. Dependendo da escolha do catalisador a etapa de Volmer pode ser bastante lenta, consequentemente pode reduzir a eficiência da reação e por isso ela é considerada um gargalo do processo na HER. A etapa de Volmer, portanto, é a etapa limitante para a eficiência da HER, ou seja, se a adsorção de hidrogênio for ineficiente, todo o processo de desprendimento de hidrogênio é prejudicado (Li et al., 2011; Zhou et al., 2014).

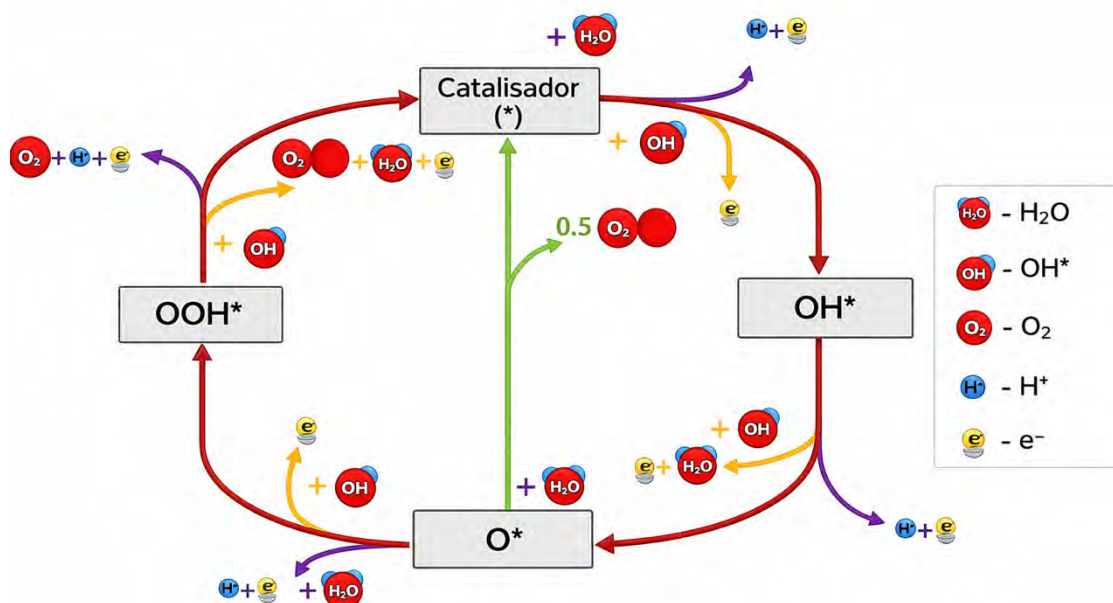
Contudo, ao comparar a HER com a OER, que será explicada logo abaixo, a OER é ainda mais difícil e mais limitante para o processo global de eletrólise da água. Isso porque a OER envolve a formação de O_2 e exige vários passos de transferência de elétrons, tornando-a mais lenta e mais exigente energeticamente do que a HER, portanto a OER é a principal barreira para a eficiência geral da eletrólise da água. Logo, em relação a reação global da eletrólise da água, a OER é o principal gargalo (Anwar et al., 2021; Hu et al., 2020; Prats; Chan, 2021).

2.12 Reação de Desprendimento do Oxigênio (OER)

A OER constitui o principal gargalo da eletrólise da água, pois envolve múltiplas etapas de transferência de elétrons e prótons, além da formação de diferentes intermediários oxigenados fortemente ligados à superfície do catalisador. Essa semirreação, que ocorre por meio da transferência de quatro elétrons, apresenta elevada exigência energética, refletida na necessidade de um sobrepotencial significativo. Por esse motivo, torna-se imprescindível o uso de materiais catalíticos estáveis e eficientes, capazes de sustentar a reação de forma contínua a longo prazo (Wang; Lu; Zhong, 2021).

Para melhor ilustrar o mecanismo detalhado da reação de desprendimento de oxigênio (OER), a Figura 5 apresenta de forma esquemática as quatro etapas principais em meio ácido e alcalino. Este esquema permite compreender visualmente os desafios energéticos e cinéticos associados à OER, incluindo a estabilidade relativa dos intermediários e a múltipla transferência de elétrons e prótons, aspectos que influenciam diretamente a eficiência catalítica. A Figura 5 mostra as 4 etapas principais: Etapa 1 – Adsorção e oxidação parcial da água (meio ácido) ou íon hidróxido (meio básico), Etapa 2 – Formação do oxigênio adsorvido (O^*), Etapa 3 – Formação do intermediário peróxido adsorvido (OOH^*) e a Etapa 4 – Liberação de oxigênio molecular e regeneração do sítio ativo (O_2^*). O “*” representa a superfície do catalisador.

Figura 5 - Representação esquemática do mecanismo da reação de desprendimento de oxigênio (OER) na superfície de um catalisador, em meio ácido e básico. As linhas roxas são as etapas em meio ácido, as linhas amarelas são as etapas em meio básico e as linhas vermelhas são os produtos que não comuns as etapas ácidas e básicas. São mostradas as quatro etapas principais da reação.



Fonte: Adaptada de Suen et al., 2017.

Em meio ácido a água é oxidada para formar gás oxigênio e são liberados 4 prótons (H^+) e 4 elétrons e^- . A reação global é (Shahid et al., 2020; Suen et al., 2017):



Na primeira etapa, a molécula de água se liga ao sítio ativo do catalisador e sofre uma oxidação parcial, resultando na formação de um radical hidroxila adsorvido, com liberação de um próton e um elétron:



Dessa forma, a Equação 18 representa simultaneamente a adsorção e a desprotonação/oxidação inicial da água, e não apenas a adsorção física da molécula. Depois, na segunda etapa, o radical OH^* sofre desprotonação acompanhada de transferência de elétrons (segunda oxidação), resultando na formação do intermediário oxigênio adsorvido (O^*):



Na terceira etapa o oxigênio adsorvido (O^*) reage com uma nova molécula de água, ocorrendo transferência de próton para o eletrólito e de elétron para o catalisador, formando o intermediário peróxido adsorvido (OOH^*):



Dessa forma, a desprotonação do intermediário é mediada pelo meio eletrolítico, garantindo que os prótons liberados sejam estabilizados na solução.

Na quarta e última etapa, o intermediário OOH^* sofre desprotonação e há transferência de elétron para o catalisador, ocasionando a formação do oxigênio molecular O_2 , completando a reação e regenerando o sítio ativo do catalisador:



O mecanismo em meio básico é bastante similar, porém inicia a partir de OH^- . Também há liberação de água e elétrons, mas, no caso, são os íons hidróxidos (OH^-) que são oxidados para formar gás oxigênio. A Equação global em meio alcalino é dada por (Fazil; Ahmad, 2023; Li et al., 2015; Zhang et al., 2020):



Primeiro o íon hidróxido do eletrólito, se liga ao sítio ativo do catalisador, sofrendo transferência de elétron para gerar o radical hidroxila adsorvido OH^* :



Neste processo, o OH^- é oxidado, enquanto o elétron é transferido para o catalisador. Em seguida, na etapa 2, o radical OH^* acoplado no sítio ativo e o íon OH^- interagem de forma cooperativa, em que o radical doa um próton para o íon, sofrendo desprotonação e ocasionando a transferência de elétron. Neste processo, a molécula de água é formada diretamente sobre a superfície catalítica, a partir dos átomos adsorvidos, enquanto os elétrons são transferidos para o catalisador, resultando na geração do intermediário oxigênio adsorvido (O^*):



Logo em seguida, O oxigênio adsorvido (O^*) reage com um íon hidróxido do eletrólito (OH^-), ocorrendo a formação da ligação $O - O$ e a transferência de elétron para o catalisador, formando o intermediário peróxido adsorvido (OOH^*):



E na quarta e última etapa, o intermediário peróxido adsorvido (OOH^*) sofre transferência de elétron e desprotonação mediada pelo eletrólito, liberando

oxigênio molecular (O_2) e formando moléculas de água, com regeneração do sítio ativo do catalisador:



Dessa forma, o ciclo catalítico se completa, permitindo que o sítio ativo esteja disponível para iniciar um novo ciclo da reação. O eletrólito básico atua como aceitador de prótons, garantindo a estabilidade dos intermediários e a continuidade da OER.

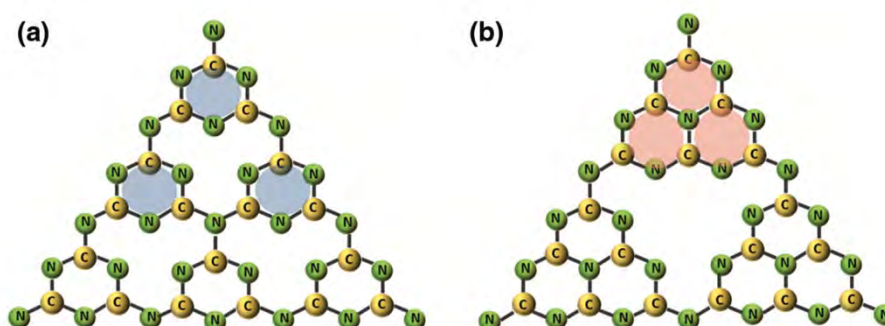
Diante das semirreações é possível observar que há formação das ligações entre oxigênios ($O - O$), que são processos energeticamente exigentes. Além disso, os intermediários O^* e OOH^* tendem a apresentar estabilidade relativa elevada ou instabilidade significativa, o que dificulta a progressão da reação. Soma-se a isso o caráter multieletrônico e multiprotônico do processo, em que ocorre a transferência simultânea de elétrons e prótons, fatores que limitam a cinética da OER, deixando-a mais lenta. Devido à cinética intrinsecamente lenta da reação e à exigência de sobrepotencial, a eficiência da OER depende fortemente das propriedades do catalisador, que deve minimizar perdas energéticas e apresentar elevada estabilidade. Ademais, considerando que a OER ocorre sob condições altamente oxidantes, muitos materiais sofrem degradação ao longo do tempo, o que reduz a eficiência catalítica, reforçando a necessidade de catalisadores mais robustos e duráveis.

2.13 Nitreto de Carbono Grafítico ($g - C_3N_4$)

O nitreto de carbono é um polímero derivado do C_3N_4 e possui cinco formas cristalinas: $a - C_3N_4$, $b - C_3N_4$, C_3N_4 grafítico, C_3N_4 cúbico e C_3N_4 pseudo-cúbico. Dentre essas, o nitreto de carbono grafítico ($g - C_3N_4$) é o polimorfo mais estável e se destaca como um catalisador orgânico ativado por luz visível, com capacidade de absorção de até 450 nm (Zhang et al., 2010). Suas unidades básicas de construção são anéis de triazina ou de tri-s-triazina (heptazina), que se conectam por ligações covalentes, formando arranjos periódicos e planos, como mostrado na Figura 6 (Su et al., 2022; Wang et al., 2009).

O $g - C_3N_4$ é um material isento de metal, de fácil funcionalização, alta estabilidade ambiental, térmica e química, e por isso, tem potencial de fornecer um alto desempenho como catalisador. O $g - C_3N_4$ pode ser sintetizado de forma simples e pode ser preparado a partir de materiais disponíveis em abundância na Terra, como, por exemplo, cianamida, dicianodiamida, tioureia, ureia ou melamina (Martha; Nashim; Parida, 2013; Martin et al., 2014; Wu et al., 2014).

Figura 6 – Modelos estruturais do $g - C_3N_4$: (a) com unidades de triazina e (b) com unidades de tri-s-triazina



Fonte: Su et al., 2022.

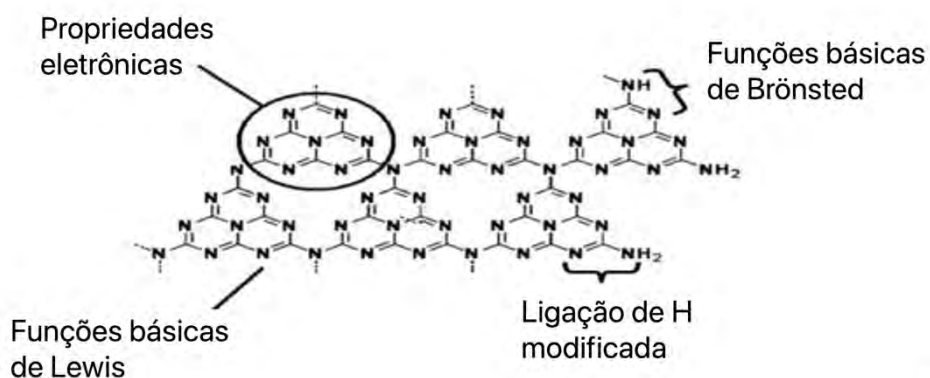
A estrutura do $g - C_3N_4$ é composta apenas por carbono e nitrogênio, organizados em anéis aromáticos, que formam um sistema π -conjugado heterocíclico, em que os nitrogênios atuam como heteroátomos incorporados na rede de carbono. Essa organização leva à formação de folhas bidimensionais (2D) que se empilham em uma rede lamelar semelhante ao grafite. Essa disposição em camadas é favorecida pela hibridização sp^2 dos átomos, que mantém a planaridade das folhas, e pelas fracas interações de van der Waals entre as camadas adjacentes, permitindo o empilhamento das folhas sem comprometer a sua estrutura plana (Rahman; Kibria; Mullins, 2020). Essa arquitetura confere ao material elevada estabilidade térmica, química e ambiental, inclusive em meios ácidos e básico (Wan; Zhao, 2007).

O nitreto de carbono grafítico possui propriedades semicondutoras, incluindo *bandgap* adequado para absorção de luz visível e boa separação de

pares elétron-buraco, características que o tornam promissor para aplicações em diversos processos fotocatalíticos, tais como a degradação de poluentes e a geração de hidrogênio a partir da fotólise da água. Além de uma área superficial elevada, útil para aplicação em catálise. O material também permite modificação de suas propriedades químicas e eletrônicas por meio de dopagem com heteroátomos, introdução de defeitos ou construção de heterojunções, estratégias que possibilitam o ajuste de sua atividade catalítica e fotocatalítica (Long; Lin; Wang, 2014; Wang; Wang; Antonietti, 2012).

Em reações de oxiredução com $g - C_3N_4$, normalmente ocorre oxidação nos átomos de nitrogênio e redução nos átomos de carbono do catalisador. O sistema π -conjugado é responsável pelas propriedades eletrônicas e catalíticas do $g - C_3N_4$, influenciando sua capacidade de realizar ligações químicas e sua reatividade superficial (Thomas et al., 2008). Como podemos ver na Figura 7:

Figura 7 - Estrutura planar do $g - C_3N_4$ e suas principais propriedades.



Fonte: Adaptada Thomas *et al.* 2008.

O material possui inúmeros benefícios e características promissoras, mas também apresenta algumas desvantagens. Uma delas é a baixa eficiência quântica quando utilizado como fotocatalisador. A eficiência quântica é a medida que indica a razão entre o número de elétrons gerados em um sistema e o número de fótons incidentes sobre o sistema. Uma das principais desvantagens

observadas está relacionada à absorção de luz visível, que é limitada. O $g - C_3N_4$ possui uma absorção insignificante acima de 460 nm, ou seja, ele não consegue aproveitar todo espectro visível da luz solar, que vai até 700 nm (Iqbal et al., 2023).

No caso do nitreto de carbono grafítico, a área superficial específica obtida após a síntese costuma ser baixa ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), em função do alto grau de condensação dos monômeros durante a síntese e da elevada densidade do material. Sendo assim, a área superficial pode ser um fator limitante para a aplicação deste material como catalisador (Iqbal et al., 2023; Rono et al., 2021).

A baixa condutividade elétrica também é um fator limitante para o desempenho do $g - C_3N_4$ em aplicações eletro e fotocatalíticas. Embora a excitação do material gere pares elétron-buraco essenciais para o transporte de carga, a rápida recombinação desses portadores reduz a eficiência da condução elétrica. Com isso, a conversão de energia do $g - C_3N_4$ é comprometida, e seu aproveitamento em processos catalíticos é menor. Isso evidencia a demanda de estratégias, como dopagem ou modificações estruturais, para aprimorar a separação e o tempo de vida dos portadores de carga (Fu et al., 2018; Reza Gholipour et al., 2015).

Apesar desses desafios, o $g - C_3N_4$ continua bastante promissor, o que motiva um grande empenho nas pesquisas a fim de melhorar a eficiência desse catalisador. Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para melhorar o desempenho do $g - C_3N_4$. Estratégias como a formação de heterojunções, dopagem com metais ou não metais, ajuste de pH e uso de cocatalisadores têm sido amplamente exploradas para otimizar sua atividade (Su et al., 2022). Além disso, o controle morfológico — obtido por diferentes métodos de síntese que produzem estruturas como $g - C_3N_4$ mesoporoso, nanofolhas ou nanotubos — também influencia significativamente a eficiência fotocatalítica. A combinação dessas abordagens, como ajustes morfológicos aliados à dopagem ou formação de heterojunções, tem se mostrado especialmente eficaz no aumento da fotoatividade do material (Taguchi; Schüth, 2005; Wang et al., 2015; Patnaik; Martha; Parida, 2016). Essas modificações visam aumentar a separação e o tempo de vida dos portadores de carga, ampliar a área superficial ativa e melhorar a eficiência eletro e fotocatalítica.

A dopagem se destaca por alterar diretamente as propriedades eletrônicas e ópticas do material. A introdução de heteroátomos pode modificar o *bandgap*, aumentar a separação de cargas e ampliar a região de absorção da luz visível. Para cada tipo de átomo dopado é necessário estudar a melhor localização na estrutura do material para realizar a dopagem. (Liu et al., 2019; Wu et al., 2019; Yang et al., 2018).

Xiang Xia, Cong Xie e sua equipe demonstraram que a incorporação de boro em nanofolhas de nitreto de carbono grafítico resulta na formação de ligações *N – B*, levando o material a alcançar uma atividade fotocatalítica de $1639,29 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. O uso de nanofolhas extremamente finas aumenta significativamente a área superficial e a quantidade de sítios ativos, o que contribui para o aprimoramento da eficiência fotocatalítica. A dopagem com boro também favorece a mobilidade das cargas elétricas e reduz a recombinação rápida dos pares elétron-buraco gerados pela fotoexcitação. Além disso, o material apresentou excelente estabilidade, uma diminuição do *bandgap* e uma ampliação da faixa de absorção na região visível (Xia et al., 2022). De maneira análoga, o fósforo se integra à estrutura por meio de ligações *P – N*, o que provoca a redução do *bandgap* e amplia a absorção de luz na faixa visível. (Liu et al., 2019).

Apesar da dopagem com metais nobres apresentarem resultados satisfatórios, o alto custo dos metais inviabiliza a aplicação em larga escala na prática e por isso muitas pesquisas estão focando em usar metais de transição, sendo os elementos mais utilizados o zinco (*Zn*), cobre (*Cu*), níquel (*Ni*), ferro (*Fe*), cobalto (*Co*) e o manganês (*Mn*) (Pan et al., 2011). A utilização de dopantes metálicos não preciosos tem demonstrado resultados promissores, especialmente em eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio (ORR), reação eletroquímica oposta à OER, na qual o oxigênio molecular é reduzido a água ou peróxido. Tais modificações melhoram não apenas a eficiência, mas também a durabilidade e o custo do catalisador. Vale destacar que, embora a OER envolva apenas oxidação (H_2O ou $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{prótons} + \text{elétrons}$), a capacidade de um catalisador atuar tanto na OER quanto na ORR evidencia a versatilidade do *g – C₃N₄* em aplicações eletroquímicas, como em células a combustível e sistemas de produção de hidrogênio. (Deng et al., 2019).

Pesquisas conduzidas por Ji-Chao Wang e colaboradores demonstraram que a inserção de íons de Mn em nanofitas de $g - C_3N_4$ altera significativamente suas propriedades estruturais e eletrônicas. Essa modificação reduziu o *bandgap*, ampliando a faixa de absorção no espectro visível e favorecendo uma separação mais eficiente das cargas fotogeradas. Como resultado, o material apresentou desempenho fotocatalítico muito superior ao $g - C_3N_4$ prístino, com rendimento na produção de H_2 de $593,35 \mu\text{mol g}^{-1}$, cerca de 2,7 vezes maior que o do catalisador não dopado. Além disso, manteve elevada estabilidade após cinco ciclos de uso, e sua área superficial aumentou de $58,7$ para $134 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que contribuiu para a melhoria da atividade. No entanto, os autores observaram que o excesso de manganês reduzia a eficiência catalítica (Wang et al., 2018).

O estudo conduzido por JingXian Gao e sua equipe analisou o efeito da dopagem do $g - C_3N_4$ com diferentes concentrações de ferro, revelando que o teor excessivo desse metal provoca a quebra das nanofolhas do catalisador, reduzindo sua área superficial e, conseqüentemente, sua eficiência fotocatalítica. O acúmulo de ferro também favorece a formação de centros de recombinação eletrônica, o que prejudica o desempenho do material. Por outro lado, quando pequenas quantidades de ferro foram incorporadas, observou-se um aumento expressivo na atividade fotocatalítica — entre 1,4 e 1,7 vezes superior ao $g - C_3N_4$ prístino. A ligação estável entre ferro e nitrogênio contribuiu ainda para o aumento da área específica do catalisador (Gao et al., 2017).

Cálculos baseados na DFT indicaram que a inserção de metais alcalinos, como potássio (K) e sódio (Na), no $g - C_3N_4$ pode reduzir a largura do *bandgap*, ampliando sua capacidade de absorver luz visível. Entretanto, os dois dopantes afetam de maneira distinta a estrutura eletrônica e o comportamento fotocatalítico do material. O K tende a se alojar entre as camadas do $g - C_3N_4$, criando pontes de ligação que conectam planos adjacentes e favorecem a mobilidade das cargas fotogeradas, o que resulta em melhor separação eletrônica e maior eficiência oxidativa. Já o Na interage de forma diferente, formando ligações iônicas com átomos de nitrogênio na superfície do catalisador, o que aumenta a densidade de elétrons locais, mas também intensifica a recombinação dos pares elétron-buraco, reduzindo assim a atividade fotocatalítica em comparação ao material não dopado (Xiong et al., 2016).

Outra estratégia utilizada para ampliar a capacidade catalítica do $g - C_3N_4$ é a formação de heterojunções, nas quais ocorre o alinhamento entre as bandas de energia dos semicondutores. Por exemplo, um estudo do Shoaib, M. e seus colaboradores, publicado em 2023, investigou uma heterojunção ternária $CdS/TiO_2/g - C_3N_4$ para degradação de corantes sintéticos e produção de hidrogênio a partir de meios aquosos sob luz visível. Os resultados mostraram eficiência na degradação de corantes e na produção de hidrogênio, indicando o potencial do $g - C_3N_4$ em processos fotocatalíticos (Shoaib et al., 2023). Outro exemplo é a pesquisa de Xue S. e seus colaboradores que desenvolveram heterojunções $V_2C MXene/2D g - C_3N_4$ para purificação de água. As estruturas resultantes apresentaram excelente capacidade de remoção de corantes como violeta cristal (CV), rodamina B (RhB) e azul de metileno (MB), alcançando taxas superiores a 95% em apenas 80 minutos. Esse desempenho foi atribuído à combinação de adsorção eficiente pelas camadas de $MXene$ com a degradação fotocatalítica in situ proporcionada pelo $g - C_3N_4$, demonstrando o potencial das heterojunções para aplicações em tratamento de águas contaminadas (Xue et al., 2025).

O uso de nitreto de carbono grafítico como base para eletrocatalisadores voltados à geração de hidrogênio a partir da água, também tem levantado interesse. No estudo de Desalegn e seus colaboradores, nanobastões de $g - C_3N_4$ foram sintetizados sem molde, via método hidrotérmico assistido por ureia, resultando em elevada eficiência catalítica para a OER. Em comparação ao $g - C_3N_4$ em massa (*bulk*), o material otimizado apresentou aumento no número de sítios ativos abundantes. A área de superfície ativa eletroquímica também foi significativamente maior, e a transferência de carga mostrou-se aprimorada. Além disso, apresentou um sobrepotencial de apenas 316 mV a 10 mA cm⁻², valor significativamente menor que o do $g - C_3N_4$ em *bulk* (516 mV) e comparável aos melhores catalisadores não metálicos reportados. O coeficiente de Tafel foi de 125 mV dec⁻¹, indicando cinética favorável de transferência de elétrons. A capacitância de dupla camada (Cdl) de 24,3 mF cm⁻² correspondeu a uma área eletroquimicamente ativa (ECSA) de 152,2 cm², cerca de seis vezes superior à do $g - C_3N_4$ em *bulk*. Os testes de estabilidade por 24 horas em uma solução de 1 mol/L de KOH mostraram

manutenção de 100% da densidade de corrente, superando o catalisador de referência RuO_2 , que manteve apenas 26% da atividade inicial. A superioridade do $g - C_3N_4$ foi atribuída à morfologia unidimensional, maior área superficial (BET $\approx 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e à presença de sítios ativos duplos $C - N$ e $C = O/C - O$ oriundos da codopagem de N e O , que reduziram a barreira de sobrepotencial e favoreceram a adsorção de intermediários reacionais (Desalegn; Jadhav; Seo, 2019).

No trabalho de Jiang et al. (2018), nanocompósitos de grafeno dopado com nitrogênio ($Ir/g - C_3N_4/NG$) foram sintetizados via redução química em meio de etilenoglicol, resultando em catalisadores bifuncionais altamente eficientes para a eletrólise total da água em meio ácido. O catalisador contendo 5,9% em massa de Ir , apresentou desempenho superior em relação aos catalisadores de referência Ir/NG e Pt/C , tanto na HER quanto OER. Para a HER, alcançou densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} com sobrepotencial de apenas 22 mV, inferior aos valores observados para Ir/NG (32 mV) e Pt/C (28 mV). O coeficiente de Tafel foi de 22 mV dec^{-1} , indicando cinética rápida de transferência eletrônica, com frequência de reação (TOF) de $5,50 \text{ s}^{-1}$ e atividade mássica de $5,52 \text{ A mg}^{-1} (Ir)$ a 30 mV — valores entre quatro a oito vezes superiores aos de Ir puros. Para a OER, o mesmo material atingiu 10 mA cm^{-2} a 287 mV, com Tafel de $72,8 \text{ mV dec}^{-1}$ e atividade mássica de $2,31 \text{ A mgIr}^{-1}$, cerca de 2,8 vezes maior que a do catalisador Ir/NG . Como catalisador bifuncional em eletrólise completa, apresentou corrente de 10 mA cm^{-2} a 1,56 V em H_2SO_4 0,5 M, mantendo estabilidade após 2000 ciclos e 36.000 s de operação. A capacitância de dupla camada (Cdl) de $26,7 \text{ mF cm}^{-2}$ foi 1,6 vezes maior que a de Ir/NG , refletindo área eletroquimicamente ativa ampliada. A alta eficiência foi atribuída à sinergia entre as nanopartículas de Ir disperso ($\approx 1,9 \text{ nm}$) e a matriz condutora $g - C_3N_4/NG$, que favorece a transferência de carga e estabiliza os sítios ativos (Jiang et al., 2018).

No trabalho de Kayış e Akyüz (2024), um catalisador híbrido de fosfeto bimetálico $NiCoP$ modificado com folhas de $g - C_3N_4$ foi desenvolvido por eletrodeposição em espuma de níquel, apresentando desempenho notável em eletrólise alcalina da água. A adição de $g - C_3N_4$ aumentou a condutividade eletrônica e a densidade de sítios ativos, promovendo melhor separação de

cargas fotogeradas e favorecendo tanto a atividade eletrocatalítica quanto fotocatalítica. O eletrodo $g - C_3N_4/NiCoP/NF$ atingiu sobrepotenciais de 80 mV (HER) e 370 mV (OER) a 10 mA cm^{-2} , com coeficientes de Tafel de 89 e 64 mV dec^{-1} , respectivamente. O sistema exigiu apenas 1,70 V para gerar 10 mA cm^{-2} na eletrólise total da água, valor comparável ao par nobre $Pt/C + RuO_2$ (1,69 V). O material apresentou frequências de reação (TOF) de $0,029 \text{ s}^{-1}$ (HER) e $0,047 \text{ s}^{-1}$ (OER), indicando cinética rápida e alta atividade intrínseca. Ensaio de estabilidade mostraram manutenção da corrente após 1000 ciclos e 15 h de operação contínua. A incorporação de $g - C_3N_4$ contribuiu também para maior eficiência fotocatalítica, ao facilitar a transferência de elétrons entre o $g - C_3N_4$ e o $NiCoP$ por meio de ligações $Co - N$ e $Ni - N$, reduzindo a recombinação de portadores e otimizando a absorção luminosa. Assim, o compósito $g - C_3N_4/NiCoP$ mostrou-se um material promissor para fotocatalise e eletrólise da água, unindo baixo custo, alta estabilidade e desempenho próximo a catalisadores nobres (Kayış; Akyüz, 2024).

Além das aplicações em fotocatalise e produção de energia, o $g - C_3N_4$ tem sido explorado como catalisador em reações químicas orgânicas e na ativação de moléculas pequenas, devido à sua estrutura eletrônica conjugada e à presença de pares de elétrons não ligantes nos átomos de nitrogênio, que criam regiões com densidade de carga elevada. Essas regiões de alta densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio podem atuar como sítios nucleofílicos ativos, capazes de interagir com reagentes como CO_2 , facilitando sua ativação e conversão.

O estudo do Zhang e seus colaboradores apresenta a construção de heteroestruturas 2D/2D de $g - C_3N_4$ e antimoneno (Sb) visando aprimorar a redução fotocatalítica de CO_2 . O antimoneno é um material bidimensional formado por uma única camada de átomos de antimônio (Sb), análogo estrutural ao grafeno, fosforeno e arseneno. Esse material que possui alta mobilidade de portadores, foi combinado com nonofolhas ultrafinas de $g - C_3N_4$ por auto-montagem, formando heteroestruturas com eficiente separação de cargas fotogeradas, comprovada por fotoluminescência (PL) e PL resolvida no tempo (TRPL). Estudos teóricos (DFT) mostraram transferência significativa de carga e distorção estrutural na interface, fortalecendo a ativação do CO_2 nos sítios ativos

de nitrogênio di-coordenado. O desempenho fotocatalítico revelou um rendimento de CO de $2,03 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 3,2 vezes superior ao $g - C_3N_4$ prístino, enquanto espectroscopia in situ de FTIR evidenciou maior formação de $*COOH$. O trabalho demonstra que a engenharia de heteroestruturas de van der Waals é uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência e seletividade de catalisadores de CO_2 (Zhang; Fu; Dai, 2022).

A atuação do $g - C_3N_4$ como catalisador para a produção fotocatalítica de H_2O_2 em uma mistura água/álcool (EtOH) saturada com O_2 , foi estudada por Shiraishi e sua equipe. Em 12 horas de reação, $30 \mu\text{mol}$ de H_2O_2 foram formados com seleção de aproximadamente 90%, significativamente superior à obtida com catalisadores tradicionais, como TiO_2 ($<0,2 \mu\text{mol}$, $<0,2\%$ de seletividade), Pt/TiO_2 ($<0,2 \mu\text{mol}$, $<0,1\%$) ou Au/TiO_2 ($3 \mu\text{mol}$, $6,3\%$). A alta seletividade do $g - C_3N_4$ foi atribuída à formação eficiente de espécies 1,4-endoperoxido na superfície, comprovada por espectroscopia Raman e ESR (*spin-trapping* com DMPO), que suprime a redução de O_2 via um elétron (formação de radical superóxido) e promove a redução seletiva via dois elétrons para H_2O_2 . A introdução de Pt na superfície do $g - C_3N_4$ aumenta a oxidação do álcool, mas diminui a seletividade de H_2O_2 ($<11\%$), confirmando que a superfície do $g - C_3N_4$ é o sítio ativo para redução seletiva de O_2 . Além disso, o sistema funciona sob luz solar direta, obtendo seletividade $>90\%$ quando filtrada a radiação UV ($<420 \text{ nm}$), mostrando viabilidade de produção segura, sustentável e livre de metais de H_2O_2 a partir de álcool e O_2 em condições brandas (pressão atmosférica e temperatura ambiente) (Shiraishi et al., 2014).

As propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas da heteroestrutura de van der Waals $g - C_3N_4/BiVO_4$ codopada com (Cr , B), foram estudadas teoricamente visando otimizar a quebra fotocatalítica de água. Utilizando o método DFT, utilizando o pacote computacional VASP, o sistema modelado consistiu em uma monocamada de $g - C_3N_4$ pura ou dopada com Cr/B , em contato com a superfície do $BiVO_4$. As propriedades analisadas incluíram energias de formação de defeitos, *bandgap*, Densidade de Estados (DOS), eficiência de absorção da luz visível e função trabalho. Essa codopagem introduziu estados de impureza que estreitaram o *bandgap* do sistema. O *bandgap* do $g - C_3N_4/BiVO_4$ puro foi reduzido de $1,42 \text{ eV}$ para $1,21 \text{ eV}$ no

sistema dopado. Além disso, a codopagem aumentou a absorção na região do visível da luz devido ao efeito sinérgico dos estados Cr-3d e B-2p. Nesse trabalho a troca e correlação eletrônica foram descritas pelo funcional GGA-PBE, com a interação elétron-núcleo tratada pelo método PAW e correções de van der Waals incluídas via DFT-D2. Para uma descrição mais precisa das propriedades eletrônicas e ópticas, especialmente do *bandgap*, foram empregados cálculos adicionais com o funcional híbrido HSE06, enquanto o método DFT+U foi utilizado para o cálculo das massas efetivas dos portadores de carga. (Wang et al., 2021).

Outro trabalho computacional focou na investigação da estrutura eletrônica, óptica, transferência de carga e mecanismos fotocatalíticos em heteroestruturas $g - C_3N_4/TiO_2$ puras e codopadas com carbono e boro, no qual um átomo de carbono substituiu um átomo de oxigênio na rede cristalina do TiO_2 (C@O) e um átomo de boro substituiu um átomo de carbono na monocamada de $g - C_3N_4$ (B@C). As simulações também foram realizadas utilizando o método DFT e o funcional híbrido HSE06. Foi modelada uma heteroestrutura de van der Waals composta por uma monocamada de $g - C_3N_4$ e a superfície (101) da TiO_2 . As propriedades como *bandgap*, Densidade de Estados (DOS), absorção óptica, função trabalho e potenciais de borda de banda foram calculadas. O *bandgap* do sistema puro de 2,591 eV foi reduzido para 2,339 eV no B@C na $g - C_3N_4$, além da dopagem ter ajudado a aumentar a absorção de luz visível. Já para o sistema C@O no TiO_2 o *bandgap* aumentou para 2,663 eV. A separação vertical (D) entre as camadas reduziu drasticamente de 1,64 Å no sistema puro para 0,78 Å no sistema codopado com carbono e boro. O estudo demonstrou que a manipulação da dopagem permite ajustar o *bandgap* do $g - C_3N_4/TiO_2$ e alternar entre os modos de transferência de carga, sendo essa flexibilidade na engenharia de banda a justificativa teórica para a sua melhoria da atividade fotocatalítica para clivagem de água (Lin et al., 2021).

Dhilshada e seus colaboradores realizaram um estudo teórico que modelou e avaliou a atividade fotocatalítica de nanocompósitos $g - C_3N_4/MN_4$ ($M = Mn, Fe, Co$) para a quebra de água. Os cálculos foram realizados com DFT, utilizando o funcional GGA-PBE. O sistema modelado consistiu na junção de uma monocamada de $g - C_3N_4$ com uma placa MN_4 (111) de estrutura tipo

diamante. As propriedades analisadas incluíram a estabilidade termodinâmica da interface (energia de adesão), *bandgap*, densidade de estados projetada (PDOS), absorção óptica, função trabalho e potenciais de borda de banda (VBM/CBM). As heterojunções apresentaram baixa incompatibilidade de rede, com o $g - C_3N_4/CoN_4$ demonstrando apenas 3% de desalinhamento da rede cristalina (*lattice mismatch*). A estabilidade termodinâmica foi confirmada pelas energias de adesão negativas: -5,71 eV para $g - C_3N_4/FeN_4$ e -7,4 eV para $g - C_3N_4/CoN_4$. O estudo demonstrou que as heterojunções $g - C_3N_4/FeN_4$ e $g - C_3N_4/CoN_4$ são fotocatalisadores promissores por satisfazerem a condição de potenciais de redox para quebra da água, com CBM de -0,21 V e -0,39 V (vs. NHE) e VBM de +1,63 V e 1,42 V (vs. NHE), respectivamente (V. N; Sen; Chattopadhyaya, 2024).

Yali Zhao e colaboradores também investigaram sistematicamente os mecanismos geométricos, eletrônicos, ópticos, de transferência de carga e fotocatalíticos de uma heteroestrutura de $g - C_3N_4$ baseada em heptazina ($h - C_3N_4$ /triazina $t - C_3N_4$) codopada com Flúor e Titânio $ht - C_3N_4$. O objetivo principal foi superar a limitação da alta recombinação de portadores e a estreita resposta à luz visível do $g - C_3N_4$ prístino. Os cálculos foram realizados em DFT, utilizando o método do funcional híbrido HSE06. Os resultados mostraram que o *bandgap* da heteroestrutura codopada foi drasticamente estreitado para 2,39 eV, comparado ao 2,96 eV da estrutura pura, o que resultou em um *redshift* da borda de absorção e aumento da absorção de luz visível na faixa de 320 – 600 nm (Zhao et al., 2019).

Wassana Mongkonkan e seus colaboradores, empregaram o método DFT para investigar sistematicamente o papel da dopagem com não-metais (B, P, O e S) no catalisador nitreto de carbono grafítico ($g - C_3N_4$). Para identificação da dopagem os novos catalisadores foram denominados $NM - C_3N_4$, no qual o NM representa o não metal utilizado na dopagem. O objetivo central foi otimizar a Reação de Redução Eletroquímica do dióxido de carbono - CO_2 (CO_2RR) convertendo a molécula de CO_2 em produtos valiosos, como óxido de carbono (CO), ácido fórmico ($HCOOH$), formaldeído (CH_2O), metanol (CH_3OH) e metano (CH_4). A pesquisa demonstrou que a dopagem melhora as propriedades eletrônicas, reduzindo significativamente o *bandgap* do

$g - C_3N_4$ de 3,06 eV para 1,07 eV no $O - C_3N_4$, 1,50 eV no $B - C_3N_4$, 2,06 eV no $P - C_3N_4$, e 1,14 eV no $S - C_3N_4$. Essa redução favorece a transferência de elétrons e a ativação da molécula de CO_2 . Os dopantes B e P preferiram o sítio C da estrutura do $g - C_3N_4$, enquanto o O e o S preferiram o sítio de N . As energias de formação calculadas para $B - C_3N_4$ (-1,23 eV) e $O - C_3N_4$ (-0,49 eV) foram negativas, indicando maior estabilidade e incorporação mais suave na rede, enquanto $P - C_3N_4$ (0,33 eV) e $S - C_3N_4$ (0,29 eV) apresentaram energias de formação positivas. A análise Bader mostrou que B e P atuam como doadores de elétrons (perdendo $1,58 e^-$ e $2,03 e^-$, respectivamente), enquanto O e S atuam como aceptores de elétrons (ganhando $0,76 e^-$ e $0,05 e^-$, respectivamente). Os resultados revelaram que a identidade do dopante controla a seletividade e a atividade, superando o desempenho do $g - C_3N_4$ prístino, que tem um alto potencial limitante (U_L de -0,84V). Especificamente, o $O - C_3N_4$ emergiu como o material mais eficiente para a produção seletiva de ácido fórmico ($HCOOH$), através da via do intermediário $*COOH$, atingindo o potencial limitante notavelmente baixo de -0,12 V. Por outro lado, o $S - C_3N_4$ demonstrou versatilidade, facilitando as vias de redução para formar formaldeído (CH_2O), metanol (CH_3OH) e metano (CH_4) com um U_L de -0,58 V. Em todos os casos, a dopagem com não-metais suprimiu a competição com a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER), direcionando a reatividade para a CO_2RR , e o estudo conclui que o $O - C_3N_4$ e o $S - C_3N_4$ são catalisadores promissores, sustentáveis e sem metais para a conversão eficiente de CO_2 (Mongkonkan et al., 2025).

Yao Zheng e seus colaboradores estabeleceram uma nova classe de eletrocatalisadores organometálicos de metais não preciosos, designados metais de transição coordenados com nitreto de carbono grafítico ($M - C_3N_4$ no qual M representa o metal de transição utilizado na dopagem), visando as Reações de Redução de Oxigênio (ORR) e Evolução de Oxigênio (OER), nas quais a molécula eletroquimicamente ativa é o Oxigênio (O_2). Utilizando o catalisador Cobalto- C_3N_4 ($Co - C_3N_4$) como prova de conceito, os autores combinaram DFT com validação experimental para elucidar a origem da alta atividade. A pesquisa confirmou que o sítio ativo é o átomo de nitrogênio dentro da matriz, onde o Cobalto (Co) substituiu um átomo de carbono e se ligou a dois átomos de nitrogênio piridínico, formando uma coordenação $Co - N_2$. Os

resultados teóricos também mostraram que o $Co - C_3N_4$ possui atividade eletrocatalítica comparável a metais preciosos: para a ORR, o passo limitante (desorção de OH^*) exigiu 0,67 eV de energia, valor muito próximo ao referencial Pt (111) (0,65 eV). Já para a OER, o $Fe - C_3N_4$ na etapa de formação de OOH^* apresentou uma diferença de energia de 0,43 eV e o $Ni - C_3N_4$ na etapa limitante de formação de O^* apresentou uma diferença de energia de 0,18 eV (Zheng et al., 2017).

Esse conjunto de propriedades, limitações, estratégias de modificação e evidências experimentais e teóricas evidencia o potencial do $g - C_3N_4$ como catalisador para a OER, etapa fundamental em processos de eletrólise da água voltados à produção de hidrogênio e para outras aplicações sustentáveis. Dessa forma, justifica-se a importância de se estudar a OER utilizando como catalisador o $g - C_3N_4$, uma vez que seu desempenho nessa reação impacta diretamente a eficiência global da eletrólise da água.

3. METODOLOGIA

Para compreender a metodologia do estudo, é fundamental entender o conceito de célula unitária, que corresponde à menor repetição estrutural de um material. No caso do $g - C_3N_4$, a célula unitária pode variar conforme o tipo de unidade estrutural: para a rede de triazina, contém três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio, enquanto que, para a rede de heptazina (tri-s-triazina), contém seis átomos de carbono e sete átomos de nitrogênio. Em ambos os casos, os átomos estão organizados em uma rede lamelar, com ligações formando anéis característicos de materiais gráficos. Neste trabalho, foi investigada a reação de eletrólise de água sobre a rede de triazina tanto para o $g - C_3N_4$ prístino, quanto para o $g - C_3N_4$ dopado.

A junção de quatro células unitárias expande a estrutura do material e forma uma supercélula. Esse processo é essencial para simulações computacionais, por diversos motivos, como a redução dos efeitos de borda, pois a célula unitária isolada pode introduzir interações artificiais entre fronteiras, enquanto a supercélula minimiza esses efeitos e proporciona um ambiente mais realista. Além disso, a supercélula permite uma melhor representação de defeitos e processos de adsorção, possibilitando que fenômenos como a adsorção de moléculas na superfície e a dopagem ocorram sem a interferência da periodicidade forçada de uma célula muito pequena. Outro benefício do uso da supercélula é o aumento da precisão na determinação das propriedades eletrônicas e estruturais do material, pois o tamanho da célula unitária pode influenciar nessas propriedades do material. Dessa forma, a supercélula contribui para cálculos mais precisos e representativos.

Para descrever as etapas da reação de desprendimento do oxigênio utilizando o $g - C_3N_4$ como eletrocatalisador, foram realizados cálculos baseados na DFT com o uso de bases de ondas planas. A modelagem da superfície foi feita com *slabs* de dimensões 2×2 , ou seja, a célula unitária do $g - C_3N_4$ foi expandida duas vezes nas direções laterais (x e y), formando uma superfície periódica bidimensional.

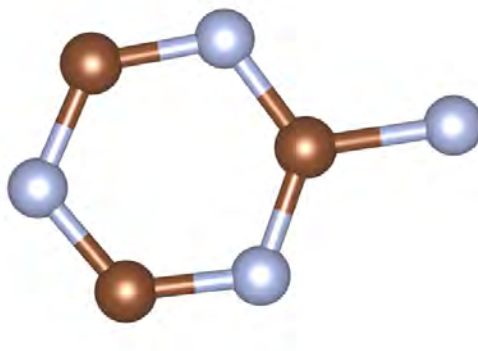
O modelo de *slab* é uma abordagem usada em simulações computacionais de superfícies cristalinas. Em um cristal real, o material é

tridimensional e infinito, por isso para estudar a superfície (onde ocorrem adsorções, reações catalíticas etc.), não é prático simular todo o cristal. O *slab* é um modelo bidimensional de superfície, formado por algumas camadas atômicas do material, que representa a superfície de interesse. Com isso, é possível simular de forma realista a superfície e calcular energia de adsorção, reatividade, e densidade de estados eletrônicos na superfície. Esse modelo auxilia na compreensão detalhada dos mecanismos catalíticos do $g - C_3N_4$.

As simulações foram conduzidas sob condições periódicas de contorno (PBC) e a supercélula 2×2 de $g - C_3N_4$ foi construída com base na célula unitária da rede de triazina, que serviu como unidade fundamental para a modelagem computacional da superfície do material.

Os parâmetros de rede utilizados na simulação do $g - C_3N_4$ foram definidos como $a = b = 9,568 \text{ \AA}$ e $c = 15,000 \text{ \AA}$. Os valores de a e b , foram dados a partir do comprimento da célula unitária ao longo dos eixos x e y . O parâmetro c foi definido como $15,000 \text{ \AA}$ para garantir espaçamento suficiente entre as imagens periódicas e evitar interações artificiais, considerando a natureza lamelar do $g - C_3N_4$ e a necessidade de um vácuo adequado na simulação. Os parâmetros de rede foram adotados com base em valores reportados na literatura, com os parâmetros *in-plane* da célula unitária do $g - C_3N_4$ sendo $a_0 \approx b_0 \approx 4,78 \text{ \AA}$, replicados para a construção da supercélula 2×2 , resultando nos valores utilizados (Lin et al., 2017; Mahmood et al., 2020; Mongkonkan et al., 2025; Yang et al., 2021). Dessa forma, os processos de adsorção podem ser avaliados com maior precisão, sem influência de efeitos artificiais provenientes da periodicidade da simulação. A Figura 8 ilustra a célula unitária utilizada na construção da supercélula.

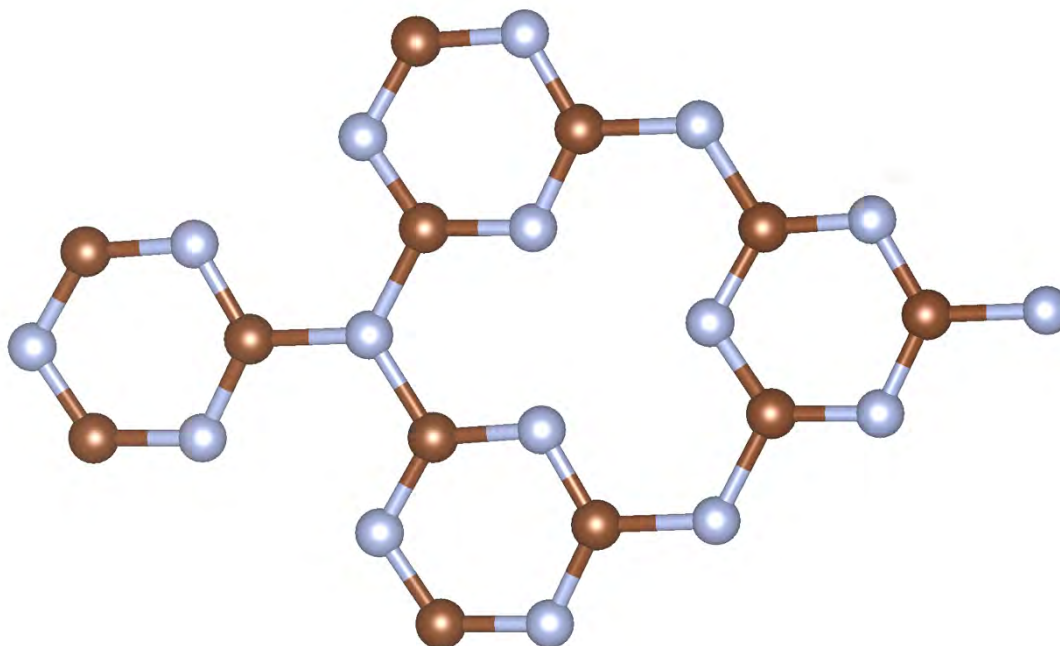
Figura 8 - Célula unitária do $g - C_3N_4$ utilizada na construção da supercélula. Essa é a célula unitária que foi expandida ao longo dos eixos a e c para formar a supercélula, com o parâmetro b definido como zero, preservando a natureza lamelar do material.



Fonte: Elaboração própria

A célula unitária foi replicada em duas direções (a e b), formando uma supercélula 2x2 de $g - C_3N_4$ representada na Figura 9. A estrutura apresenta anéis hexagonais de carbono e nitrogênio organizados em uma rede bidimensional, com interações de van der Waals entre as camadas. Essa estrutura permite uma melhor simulação das propriedades do material, reduzindo interações artificiais e proporcionando uma descrição mais fiel dos efeitos de superfície, adsorção e reatividade.

Figura 9 – Representação da supercélula 2x2 de $g - C_3N_4$ construída a partir da repetição periódica da célula unitária baseada em unidades de triazina. A estrutura apresenta anéis hexagonais de carbono e nitrogênio organizados em uma rede bidimensional, com interações de van der Waals entre as camadas. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios.



Fonte: Elaboração própria

A adoção de condições periódicas de contorno, em conjunto com o modelo de *slab*, permite representar o $g - C_3N_4$ como um sólido estendido e periódico, aproximando de forma mais realista o comportamento do material em escala macroscópica. Essa abordagem contrasta com modelos do tipo cluster, nos quais apenas fragmentos finitos da estrutura são considerados, frequentemente introduzindo efeitos artificiais de borda e redistribuições eletrônicas não físicas. Para materiais bidimensionais e processos de adsorção superficial, como a reação de desprendimento do oxigênio, o uso de PBC é particularmente adequado, pois garante uma descrição consistente dos estados eletrônicos, das interações de longo alcance e das energias de adsorção, evitando limitações inerentes a sistemas finitos.

A supercélula apresentada na Figura 9 foi utilizada para modelar a superfície do material e investigar suas propriedades eletrônicas e catalíticas em simulações computacionais pelo Quantum Espresso. Para descrever com precisão os estados eletrônicos do sistema e simular as etapas envolvidas na reação de desprendimento do oxigênio, os cálculos baseados na DFT foram realizados utilizando pseudopotenciais do tipo USPP (*UltraSoft Pseudopotentials*), gerados com o funcional de troca e correlação PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhof*), com correção de núcleo não-linear (*NLCC - Non Linear Core Correction*) e tratamento relativístico escalar (Garrity et al., 2014).

Considerando que a escolha do pseudopotencial exerce influência direta nos resultados obtidos, apresenta-se a seguir uma discussão mais detalhada sobre seu funcionamento, limitações e vantagens no contexto dos cálculos de DFT.

3.1 Pseudopotenciais em DFT

A escolha de pseudopotencial em simulações computacionais influencia diretamente os cálculos, sendo necessário compreender seu funcionamento e as vantagens associadas ao seu uso. Representar os elétrons de camada interna de forma explícita exige o uso funções de onda muito oscilatórias próximas ao núcleo, o que demanda altíssima resolução computacional (bases amplas e energias de corte elevadas), tornando os cálculos muito caros ou até inviáveis para sistemas maiores. Para contornar essa limitação, utilizam-se pseudopotenciais. Essa abordagem é especialmente aplicada em átomos ou sistemas com núcleos pesados e muitos elétrons. Nesses casos, os elétrons internos estão fortemente ligados ao núcleo e não participam diretamente das interações químicas ou das propriedades de interesse, que são normalmente determinadas pelos elétrons de valência (Levashov et al., 2010; Schwerdtfeger, 2011).

O pseudopotencial substitui o potencial real do núcleo e dos elétrons de camada interna por um potencial aproximado e mais suave (sem oscilações rápidas perto do núcleo), que só atua nos elétrons de valência. Entre os diversos

tipos disponíveis, os pseudopotenciais ultramacios (USPP) são particularmente vantajosos, pois permitem uma descrição quântica precisa utilizando funções de base mais compactas, reduzindo o custo computacional sem comprometer a acurácia dos resultados. Essa abordagem é bastante eficiente para elementos de transição, cujas funções de onda apresentam comportamentos mais complexos. Em outras palavras, o pseudopotencial elimina explicitamente os elétrons de camada interna dos cálculos, mantendo apenas os elétrons de valência, mas é projetado para preservar com precisão as propriedades físicas do átomo, especialmente no que diz respeito às ligações químicas. Isso viabiliza a simulação de sistemas extensos e estruturalmente complexos, como materiais, superfícies e moléculas (Capelle, 2006; Garrity et al., 2014; Nardi, 2016; Schwerdtfeger, 2011).

Dessa forma, o pseudopotencial constitui apenas uma das etapas fundamentais para a construção de cálculos confiáveis em DFT. Outro aspecto igualmente decisivo é o funcional de troca e correlação, responsável por descrever os efeitos quânticos das interações eletrônicas, tema abordado a seguir.

3.2 Funcional de Troca e Correlação

Complementarmente à escolha do pseudopotencial, o funcional de troca e correlação também exerce um papel crucial na precisão dos cálculos dentro da DFT. O funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ de um sistema descreve os efeitos quânticos associados à interação entre elétrons, notadamente os efeitos de troca e correlação, que não são tratados exatamente no método DFT. Neste trabalho, foi utilizado o funcional PBE, pertencente à classe dos funcionais GGA (*Generalized Gradient Approximation*), uma aproximação amplamente empregada do funcional $E_{xc}[\rho]$. O PBE é um funcional *ab initio* puro, ou seja, não possui parâmetros ajustados empiricamente, e apresenta bom desempenho para uma ampla gama de sistemas, como moléculas, sólidos, materiais bidimensionais, superfícies, metais e semicondutores. Ele corrige tendências sistemáticas observadas em funcionais anteriores, como a subestimação de volumes e a superestimação de energias de ligação, além de proporcionar um

bom equilíbrio entre precisão e custo computacional (Capelle, 2006; Nardi, 2016; Rosselli, 2006).

O funcional $E_{xc}[\rho]$ depende da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e inclui duas contribuições fundamentais:

- Troca: relacionada à estatística de Fermi, em que elétrons com o mesmo spin evitam ocupar o mesmo estado quântico — um efeito puramente quântico.
- Correlação: associada à repulsão Coulombiana entre elétrons, que leva a um comportamento em que eles evitam uns aos outros.

O funcional na DFT é responsável por incluir os efeitos quânticos de troca e correlação entre elétrons, que não são capturados pela repulsão clássica de Coulomb. Essa inclusão permite descrever com maior precisão propriedades fundamentais do sistema, como energias de coesão, estruturas cristalinas, densidade eletrônica e estrutura de bandas. A escolha adequada do funcional é, portanto, essencial para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. O funcional PBE, amplamente utilizado dentro da aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), apresenta bom equilíbrio entre custo computacional e precisão, sendo eficiente na descrição de sistemas moleculares e sólidos, além de reproduzir de forma satisfatória propriedades eletrônicas e energéticas em uma ampla gama de materiais. O funcional PBE, por exemplo, contribui significativamente para a correção da energia total do sistema e permite descrever com precisão propriedades físicas e eletrônicas relevantes, como densidade eletrônica, energia de coesão, estrutura cristalina, estrutura de bandas, energias de ligação e forças interatômicas, que influenciam diretamente a estabilidade e o comportamento do material.

Em cálculos típicos de DFT, a maior fonte de erro está justamente na escolha do funcional de troca e correlação. Sem o termo $E_{xc}[\rho]$, a DFT não seria capaz de descrever corretamente ligações químicas nem as propriedades eletrônicas reais dos materiais. A precisão da DFT depende fortemente da qualidade do funcional de troca-correlação, que é o componente central do

método, determinando o equilíbrio entre eficiência computacional e exatidão nos resultados obtidos (Capelle, 2006; Nardi, 2016; Rosselli, 2006).

Dessa forma, a escolha adequada do pseudopotencial e do funcional de troca e correlação é fundamental para equilibrar eficiência computacional e precisão. Entretanto, a descrição realista de sistemas que envolvem elementos mais pesados ou propriedades eletrônicas sensíveis requer também a inclusão de efeitos relativísticos. Esse tema será abordado na próxima seção.

3.3 Inclusão de Efeitos Relativísticos

Além da escolha apropriada do funcional, outra consideração essencial nos cálculos baseados em DFT é a inclusão de efeitos relativísticos, especialmente ao lidar com elementos de maior número atômico ou mais pesados. Esse tratamento incorpora, de forma aproximada e computacionalmente eficiente, os principais efeitos relativísticos nas simulações de estrutura eletrônica, sem levar em consideração explícita o spin dos elétrons. Dentre os efeitos incluídos estão (Autschbach, 2012; Iliaș; Kellö; Urban, 2010):

- Correção de massa relativística, que leva em conta o aumento da massa efetiva do elétron com a velocidade;
- Efeito Darwin, que ajusta o espalhamento da densidade eletrônica nas proximidades do núcleo devido ao comportamento relativístico;
- Contração dos orbitais s e p , particularmente importante em átomos pesados, onde os orbitais internos são puxados mais fortemente em direção ao núcleo.

Por outro lado, esse tratamento ignora o acoplamento spin-órbita (SOC), sendo, portanto, mais adequado para sistemas onde os efeitos de spin não são dominantes (ou seja, o spin não deve estar fortemente acoplado ao momento orbital). O tratamento relativístico escalar é frequentemente empregado na construção de pseudopotenciais, pois preserva os efeitos relativísticos mais significativos com menor custo computacional, mantendo o equilíbrio entre

eficiência e acurácia para uma ampla gama de aplicações (Autschbach, 2012; Iliáš; Kellö; Urban, 2010; Pyykkö, 2012).

Por fim, complementando os aspectos fundamentais que definem a precisão dos cálculos realizados com pseudopotenciais do tipo USPP, destaca-se a importância da correção de caroço não-linear (NLCC), uma técnica utilizada nos cálculos de DFT para aprimorar a descrição da interação entre elétrons de valência e os elétrons de camada interna (caroço). A NLCC é especialmente importante ao se empregar funcionais de troca e correlação que dependem não apenas da densidade eletrônica, mas também do seu gradiente, como é o caso dos funcionais GGA (ex: PBE). Nessas situações (funcionais GGA ou funcionais superiores), o termo de troca-correlação torna-se não-linear em relação à densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$. Se o funcional de troca e correlação for calculado apenas considerando a densidade de valência $\rho_v(\vec{r})$, a contribuição do caroço acaba sendo negligenciada, o que pode comprometer a precisão da energia total do sistema. A NLCC soluciona esse problema, pois ela reintroduz a densidade do caroço $\rho_c(\vec{r})$ como uma função auxiliar, aplicada exclusivamente ao cálculo do $E_{xc}[\rho]$. Ou seja, a função da NLCC é corrigir o termo de troca-correlação para incluir efeitos do caroço (core). Para isso, em vez de usar apenas a densidade de valência, o termo de troca e correlação é avaliado sobre uma densidade total simulada que considera o caroço de forma indireta. Com a NLCC o $E_{xc}[\rho]$ fica sendo:

$$E_{xc}[\rho_v + \rho_c] \quad (27)$$

Onde:

ρ_v é a densidade de valência, calculada com as orbitais Kohn-Sham;

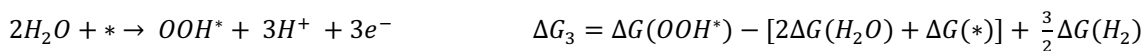
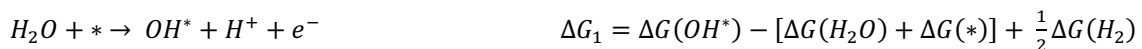
ρ_c é uma densidade de caroço fixa, pré-calculada do átomo isolado, que permanece constante ao longo da simulação.

A densidade do caroço ρ_c é introduzida apenas no funcional $E_{xc}[\rho]$ e não afeta os termos de energia cinética ou Coulombiana diretamente. Utilizar o NLCC

é especialmente importante para elementos em que ocorre forte sobreposição entre as densidades de caroço e de valência, como nos elementos de transição, semimetais e elementos leves como *O*, *F* e *N*. Estes possuem os elétrons de caroço relativamente próximos dos elétrons de valência. Nestes casos, a utilização da NLCC garante uma representação mais precisa da interação eletrônica. Para elementos em que a densidade de caroço está localizada muito próxima do núcleo e praticamente não se sobrepõe à densidade de valência, como nos metais alcalinos, alcalino-terrosos e em alguns elementos pesados com elétrons internos fortemente ligados, a utilização do NLCC tem pouco impacto na precisão dos cálculos, e o pseudopotencial padrão já fornece resultados confiáveis (Avci; Baçoğlu; Atalay, 2010; Kara Zaitri; Mekelleche, 2020).

3.4 Mecanismos de Oxidação

Este estudo tem como foco a descrição do mecanismo de oxidação via transferência de 4 elétrons ($4e^-$) na superfície do $g-C_3N_4$, tanto em sua forma pura quanto dopada, levando à formação de espécies intermediárias como O_2^* . Antes do início das etapas reacionais representadas pelas equações a seguir, considera-se uma etapa preliminar de adsorção da molécula de água na superfície catalítica. Cabe ressaltar que as equações apresentadas abaixo não descrevem etapas individuais do mecanismo, mas sim as semirreações acumuladas associadas ao modelo do eletrodo computacional de hidrogênio (CHE). Cada equação inclui o balanço total de elétrons e prótons até aquele ponto do processo oxidativo, conduzindo progressivamente à formação das espécies adsorvidas OH^* , O^* , OOH^* e O_2^* .



O símbolo * representa a superfície do $g - C_3N_4$. Dessa forma OH^* , O^* , OOH^* e o O_2^* representam, respectivamente, as espécies OH , O , OOH e O_2 adsorvidas sobre a superfície catalítica.

Para investigar o desempenho do $g - C_3N_4$ como catalisador na reação de desprendimento do oxigênio (OER), utilizou-se uma abordagem teórica bastante consolidada na literatura: o CHE (*Computational Hydrogen Electrode*). Essa metodologia foi aplicada nos cálculos.

3.5 Modelo do eletrodo computacional do hidrogênio

A avaliação da eficiência catalítica de um material frente à HER requer a análise da interação entre o hidrogênio e a superfície do catalisador. Para isso, adotou-se o CHE, uma abordagem teórica que permite estimar a energia livre de adsorção do hidrogênio por meio de cálculos de estrutura eletrônica, dispensando a representação explícita do ambiente eletroquímico (Nørskov et al., 2009; Tripkovic et al., 2011).

O modelo CHE, proposto por Nørskov e colaboradores em 2004, destaca-se por sua capacidade de descrever reações eletroquímicas de forma simplificada, sem a necessidade de representar explicitamente o eletrodo metálico, o eletrólito com seus íons ou o potencial aplicado. Em vez disso, adota-se uma convenção prática que associa a energia de um próton mais um elétron ($H^+ + e^-$), presentes em solução, à metade da energia de uma molécula de hidrogênio ($\frac{1}{2}H_2$). Esse valor pode ser obtido diretamente por meio de cálculos DFT em fase gasosa.

Essa simplificação adotada no CHE é fundamentada no fato de que, experimentalmente, o potencial padrão do eletrodo do hidrogênio (SHE – *Standard Hydrogen Electrode*), é definido como 0 V para a seguinte semirreação de referência:



Com base nessa convenção, torna-se possível calcular computacionalmente propriedades termodinâmicas importantes, como a energia livre de adsorção do hidrogênio ($\Delta G(H^*)$) em superfícies catalíticas considerando diferentes sítios ativos, sem a necessidade de representar explicitamente prótons ou elétrons no ambiente eletroquímico. Isso torna o modelo especialmente útil para entender e prever a atividade de materiais candidatos a catalisadores em reações como a HER e OER sem a complexidade de simular diretamente o ambiente eletroquímico real (Nørskov et al., 2009; Tripkovic et al., 2011).

A abordagem oferece uma via prática para investigar a interação entre o hidrogênio intermediário – que está adsorvido na superfície do catalisador (H^*) – e a superfície catalítica, permitindo quantificar o grau de afinidade entre eles. No contexto da HER, esse parâmetro atua como um indicador-chave da atividade catalítica: quanto mais próximo de zero estiver o valor de $\Delta G(H^*)$, maior tende a ser a eficiência do material na facilitação do processo de adsorção e subsequente liberação de H_2 (Nørskov et al., 2009; Skúlason et al., 2010).

O $\Delta G(H^*)$ é obtido pela expressão:

$$\Delta G(H^*) = \Delta E_{H^*} + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (29)$$

Onde a ΔE_{H^*} representa a energia eletrônica de adsorção obtida pela diferença entre as energias da superfície com H^* e da superfície isolada somada à metade da energia da molécula de H_2 e os termos ΔZPE e $T\Delta S$ as correções termoquímicas essenciais ajustadas para as condições operacionais.

Os termos de correção vibracional ($\Delta ZPE, T\Delta S$) são extraídos das análises fonônicas que serão descritas abaixo, garantindo que os efeitos vibracionais fossem corretamente incorporados ao modelo termodinâmico. Esses ajustes são indispensáveis para obter uma estimativa realista da energia livre total, refletindo com maior fidelidade os processos que ocorrem sob condições eletroquímicas reais.

A estrutura do $g - C_3N_4$ foi cuidadosamente analisada para identificar os sítios preferenciais de adsorção, uma vez que a disposição dos átomos e grupos funcionais na superfície e a densidade eletrônica local influenciam diretamente a estabilidade do intermediário H^* . Com os dados obtidos, foi possível construir perfis comparativos de $\Delta G(H^*)$ entre diferentes regiões da superfície, fornecendo subsídios para entender quais modificações estruturais ou químicas podem otimizar a performance do catalisador.

- $\Delta G(H^*) \gg 0 \text{ eV} \rightarrow$ adsorção fraca: o próton H^+ não é ativado eficientemente e não se liga bem à superfície, dificultando a formação do intermediário H^* e ativação do H^+ ;
- $\Delta G(H^*) \ll 0 \text{ eV} \rightarrow$ adsorção muito forte: o intermediário H^* é retido na superfície, dificultando a dessorção e liberação de H_2 .
- $\Delta G(H^*) \approx 0 \text{ eV} \rightarrow$ o catalisador possui afinidade ideal com o hidrogênio. Adsorção e dessorção equilibradas no qual, o próton H^+ é ativado eficientemente, formando H^* na superfície, e a posterior liberação de H_2 ocorre facilmente.

Calcular $\Delta G(H^*)$ permite prever quão eficaz é a superfície do catalisador ($g - C_3N_4$) na HER, ajudando a: comparar diferentes superfícies ou modificações do material; identificar os sítios ativos e ajuda identificar o que precisa melhorar no catalisador. Assim, pode-se propor modificações específicas no $g - C_3N_4$ (estrutura, dopagem, heterojunção etc.) com base em dados científicos.

De forma análoga à HER, a aplicação do modelo CHE pode ser estendida para a OER, permitindo estimar a energia livre de adsorção de intermediários críticos da reação, como OH^* , O^* e OOH^* , diretamente a partir de cálculos DFT. Essa abordagem fornece uma referência termodinâmica consistente para prótons e elétrons, sem a necessidade de simular explicitamente o par próton-elétron ($H^+ + e^-$), simplificando o estudo computacional de reações eletroquímicas complexas. Ao determinar as energias livres associadas a cada intermediário com a CHE aliada aos dados obtidos por DFT, é possível identificar

sítios ativos preferenciais, calcular barreiras de reação e estimar o sobrepotencial necessário para a OER. Estes dados podem orientar o desenho racional de estratégias de engenharia de superfície, como dopagens ou formação de heteroestruturas, de maneira a maximizar a atividade catalítica (Nørskov et al., 2009; Skúlason et al., 2010; Tripkovic et al., 2011).

3.6 Modelo Harmônico para Propriedades Termodinâmicas dos Cristais

O modelo harmônico é uma abordagem fundamental na física do estado sólido, utilizada para estimar propriedades termodinâmicas de sólidos cristalinos em diferentes temperaturas e descrever as vibrações atômicas desses sistemas. A aproximação harmônica é válida quando os deslocamentos dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio são pequenos. Geralmente isso ocorre em temperaturas moderadas ou baixas. Em cálculos *ab initio*, como os realizados por DFT, esse modelo permite a obtenção da energia de ponto zero (ZPE – *zero-point energy*), entalpia (H), entropia (S), energia livre de Gibbs ($G = H - TS$), calor específico (c_p ou c_v), e as contribuições vibracionais para a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) em processos de adsorção ou estados de transição em reações químicas (Fromsejer et al., 2023; Togo; Tanaka, 2015).

Para tratar as vibrações atômicas de forma matemática, o potencial de interação entre os átomos é expandido em série de Taylor em torno das posições de equilíbrio dos núcleos, mantendo apenas os termos de ordem mais relevante. Para isso, considera-se que os deslocamentos atômicos em torno do equilíbrio são pequenos e, conseqüentemente, apenas o termo quadrático da expansão (termo proporcional ao quadrado do deslocamento) é mantido. Esse termo descreve oscilações do tipo mola, caracterizando os átomos como osciladores harmônicos acoplados. A forma geral do potencial harmônico (termo quadrático) é dada por:

$$V(\{u_i\}) \approx V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i \Phi_{ij} u_j \quad (30)$$

Onde:

V_0 : energia potencial no equilíbrio;

u_i : deslocamento do átomo i em relação à sua posição de equilíbrio;

Φ_{ij} : constante de força (segunda derivada da energia em relação às posições atômicas).

Essa aproximação permite simplificar o potencial de interação entre os átomos e tratar o sistema como um conjunto de osciladores harmônicos (molasses) independentes. A solução matemática desse conjunto de molasses independentes leva à obtenção dos modos normais de vibração (fônons), que representam as vibrações fundamentais que os átomos do cristal podem ter. A partir das frequências de vibração (ω_i) obtidas via cálculo de fônons (Fromsejer et al., 2023; Togo; Tanaka, 2015).

3.7 Correções Vibracionais e Termodinâmicas: Aplicação Conjunta do Modelo Harmônico e CHE

As propriedades vibracionais mencionadas acima não são automaticamente consideradas em cálculos DFT tradicionais, pois são puramente eletrônicos e não incluem a parte vibracional dos núcleos do sistema. Nesse regime, apenas os elétrons são levados em conta, enquanto as posições dos núcleos (átomos) são consideradas fixas nas geometrias otimizadas. Por essa razão, os cálculos DFT tradicionais fornecem apenas a energia eletrônica estática na geometria relaxada. Além disso, essas simulações são realizadas em condições de $T = 0\text{ K}$, pois não há energia térmica disponível para excitar os átomos e por isso, efeitos térmicos reais do sistema estariam sendo desconsiderados. É justamente nesse ponto que a aplicação do modelo harmônico e do CHE se torna essencial, pois permite incorporar as contribuições nucleares que faltam ao DFT convencional.

Para aprimorar a energia de DFT, foram calculadas as contribuições vibracionais da $G_{vib}(T)$, $H_{vib}(T)$ e a $S_{vib}(T)$ da estrutura a partir das frequências

normalizadas ω_i e das expressões do modelo harmônico e essas correções vibracionais foram então somadas às energias eletrônicas obtidas nos cálculos DFT para compor a energia livre total de Gibbs do sistema, permitindo uma descrição termodinâmica mais realista, termodinamicamente consistente e válida a temperatura ambiente das superfícies catalíticas sob condições experimentais.

Também foi incluída a correção de energia de ponto zero (ZPE) na estimativa da energia livre de adsorção do hidrogênio, considerando o regime $T \rightarrow 0$. Essa correção leva em conta que, mesmo a zero Kelvin, os átomos apresentam vibrações quânticas, ajustando as energias obtidas pelo DFT puramente eletrônico. No contexto do cálculo de $\Delta G(H^*)$, a ZPE é estimada a partir das frequências vibracionais do hidrogênio adsorvido no sítio ativo da superfície (H^*), obtidas pelo modelo harmônico, e a variação de ZPE associada à adsorção é dada por:

$$\Delta ZPE(H^*) = ZPE(H^*) - \frac{1}{2} ZPE(H_2) \quad (31)$$

onde

$$ZPE(H^*) = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (32)$$

corresponde à soma das contribuições dos modos vibracionais do hidrogênio adsorvido. Esta abordagem garante consistência física e alinhamento com a metodologia usualmente empregada em estudos de HER baseados em DFT.

A entalpia vibracional $H_{vib}(T)$ representa o conteúdo energético associado às vibrações atômicas do cristal a uma dada temperatura T . Com a aproximação harmônica o cálculo de entalpia vibracional é dado por:

$$H_{vib}(T) = \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} - 1} \right] \quad (33)$$

Assim como no $G_{vib}(T)$ o primeiro termo representa o ZPE, enquanto o segundo termo está relacionado com a contribuição da energia térmica adicional associada à ocupação de modos vibracionais (fônons) com o aumento da temperatura. A $H_{vib}(T)$ reflete quanto de energia está armazenado nas vibrações

do cristal e à medida que a T cresce a $H_{vib}(T)$ também aumenta, seguindo a ocupação dos modos vibracionais (Christopher J. Cramer, 2004; Normand M. Laurendeau, 2005).

A entropia vibracional $S_{vib}(T)$ descreve como a energia térmica se distribui entre os modos de vibração atômica do cristal a uma determinada temperatura. Quanto mais modos são acessíveis (excitados termicamente), maior a entropia — refletindo o aumento da liberdade vibracional do sistema com o aumento da temperatura. E o cálculo é dado pela Equação 34:

$$S_{vib}(T) = k_B \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} (e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}) \right] \quad (34)$$

O primeiro termo do somatório representa o número médio de fônons ocupando o modo i , ponderado por sua energia. Esse termo cresce com o aumento da temperatura ou com a diminuição de ω_i . O segundo termo está relacionado à entropia estatística da distribuição de ocupação dos níveis vibracionais (fônons). Quanto maior o número de estados acessíveis para a distribuição de energia entre os modos ou em outras palavras "espaço", maior é a entropia. A maior entropia reflete o aumento da liberdade vibracional do sistema com a temperatura (Christopher J. Cramer, 2004; Normand M. Laurendeau, 2005).

A energia livre de Gibbs vibracional $G_{vib}(T)$ de espécies adsorvidas na superfície possuem como contribuição relevante as vibrações atômicas para a estabilidade termodinâmica do cristal a uma dada temperatura T . Quando a molécula está presa à superfície, seus graus de liberdade translacionais e rotacionais ficam significativamente restritos. Ou seja, a molécula não pode se transladar livremente nem rotacionar como no gás. Por esse motivo, nos cálculos DFT utilizando o modelo harmônico, as contribuições consideradas para espécies adsorvidas incluem apenas a energia do ponto zero (ZPE) e as vibrações, enquanto para moléculas gasosas são incluídas também as contribuições translacionais e rotacionais, conforme a termodinâmica estatística (Valdés et al., 2008).

Então para espécies adsorvidas, já considerando a energia DFT a 0 K, correção de ponto zero e efeitos térmicos, essa grandeza é obtida a partir da combinação entre a entalpia vibracional $H_{vib}(T)$ e a entropia vibracional $S_{vib}(T)$ segundo a relação:

$$G_{vib}(T) = H_{vib}(T) - TS_{vib}(T) \quad (35)$$

No modelo harmônico, essa formulação permite estimar com boa precisão os efeitos térmicos associados ao comportamento vibracional da rede cristalina, como no caso da supercélula de $g - C_3N_4$ considerada neste trabalho.

Dessa forma, a energia livre de Gibbs total de um sistema cristalino a uma temperatura T é dada por:

$$G(T) = E_{DFT} + G_{vib}(T) \quad (36)$$

onde E_{DFT} é a energia eletrônica calculada por primeiros princípios (tipicamente a 0 K, sem considerar efeitos térmicos), e $G_{vib}(T)$ é a correção vibracional que inclui contribuições de entalpia, entropia e ZPE. Essa abordagem permite avaliar a estabilidade relativa entre diferentes superfícies, estruturas ou estados adsorvidos sob condições reais de temperatura, sendo especialmente relevante para simulações de processos catalíticos, como a reação de desprendimento do oxigênio (OER), em que as propriedades termodinâmicas da superfície influenciam diretamente a atividade catalítica do sistema (Hsieh et al., 2010; Lüttge, 2006).

A formulação de $G_{vib}(T)$ garante que as contribuições vibracionais de espécies adsorvidas sejam corretamente incluídas no cálculo da energia livre de Gibbs, corrigindo o resultado puramente eletrônico da DFT e permitindo avaliar a estabilidade do sistema em temperatura finita. No entanto, até esse ponto, o tratamento continua representando um sistema isolado, sem considerar que a reação eletroquímica ocorre em um eletrodo sob a ação de um potencial aplicado e em contato com uma solução contendo prótons. É nesse contexto que o CHE faz correções. Ele parte das energias livres já corrigidas (DFT + ZPE +

contribuições vibracionais) e adiciona os efeitos do potencial eletroquímico aplicado (U) e da atividade de prótons (a_{H^+} , relacionada ao pH, pois a concentração de H^+ afeta reações eletroquímicas). Assim, cada etapa reacional pode ser reescrita em termos de variação de energia livre ajustada para o ambiente eletroquímico, de modo que cada etapa reacional da OER possa ser avaliada sob condições realistas, através da expressão:

$$\Delta G_{i,U} = \Delta G_i - \Delta G_{H_2O} - nU + k_B T \ln a_{H^+} \quad (37)$$

Sendo:

ΔG_i = Variação da energia livre de Gibbs para a etapa reacional i ;

T = Temperatura (em Kelvin);

$\Delta G_{i,U}$ = Energia livre de Gibbs corrigida para um potencial eletroquímico U ;

n = Número de elétrons transferidos na etapa reacional;

U = Potencial aplicado (em volts) em relação ao eletrodo padrão (normalmente EPH);

k_B = Constante de Boltzmann;

$\ln a_{H^+}$ = Logaritmo natural da atividade do íon H^+ (relacionado ao pH da solução).

Dessa forma, o CHE fornece uma ponte entre os cálculos de primeiros princípios (realizados em vácuo e a 0 K) e as condições experimentais reais de uma reação de desprendimento de oxigênio. Ele permite, por exemplo, identificar o sobrepotencial necessário, comparar a estabilidade relativa de intermediários (OH^* , O^* , OOH^*) e avaliar como variações de potencial ou pH afetam o mecanismo da OER na superfície de $g - C_3N_4$ (Valdés et al., 2008).

3.8 Detalhes Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica e energia foram realizados com base na DFT, adotando condições periódicas de contorno (PBC) e uma base de ondas planas, conforme implementado no pacote *Quantum ESPRESSO*. Esse método é amplamente empregado em simulações de materiais bidimensionais devido à sua precisão na descrição do comportamento eletrônico em sistemas periódicos. Cabe ressaltar que a escolha por condições periódicas de contorno, permite representar de forma realista a extensão infinita da rede cristalina do $g - C_3N_4$, preservando a periodicidade e a densidade eletrônica do material. Abordagens alternativas, baseadas em modelos de aglomerado finitos, consideram apenas uma porção limitada do material e podem introduzir efeitos de borda artificiais (Giannozzi et al., 2009a).

A energia de corte para a expansão das funções de onda foi determinada com base em testes de convergência, sendo fixada em 80 Ry para garantir a estabilidade numérica e a confiabilidade dos resultados, sem aumento excessivo no custo computacional. Isso foi possível devido ao uso dos pseudopotenciais, pois eles suavizam as funções de onda resultantes, permitindo essa diminuição da energia de corte.

O tratamento da troca e correlação eletrônica foi feito utilizando o funcional do tipo GGA proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), amplamente adotado em estudos de semicondutores e superfícies catalíticas. Além disso, foram incluídas correções empíricas de dispersão de van der Waals do tipo DFT-D3, conforme o método desenvolvido por Grimme e colaboradores, com o objetivo de capturar corretamente as interações não covalentes entre camadas e adsorbatos sobre a superfície do $g - C_3N_4$ (Grimme et al., 2010; Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996).

Esses parâmetros foram empregados em todas as simulações envolvendo o $g - C_3N_4$ prístino e suas variações dopadas com fósforo (P), platina (Pt) e nióbio (Nb), garantindo consistência nos resultados e permitindo uma comparação precisa entre os diferentes sistemas modelados.

As propriedades vibracionais no ponto gama (Γ) foram obtidas a partir de cálculos de fônons realizados em todos os pontos estacionários da superfície de energia potencial. Para isso, empregou-se a análise vibracional parcial baseada na matriz Hessiana, conforme descrito por Li, Jensen e colaboradores. Considerando o elevado custo computacional envolvido nesse tipo de cálculo, apenas os modos vibracionais associados ao adsorvato foram tratados de forma ativa, enquanto os demais átomos da superfície catalítica permaneceram fixos durante a simulação. As contribuições termodinâmicas das espécies adsorvidas foram avaliadas com base no modelo de gás de rede, conforme proposto por Campbell, Sprowl e Árnadóttir em 2016 (Campbell; Sprowl; Árnadóttir, 2016; Li; Jensen, 2002).

Vale destacar que o modelo de gás de rede é uma abordagem da termodinâmica estatística utilizada para calcular propriedades termodinâmicas, como a entropia, de espécies adsorvidas em superfícies sólidas (Campbell; Sprowl; Árnadóttir, 2016; Li; Jensen, 2002).

Para o cálculo da variação de energia livre de Gibbs (ΔG) associada às etapas reacionais, foram consideradas condições termodinâmicas padrão, com temperatura fixada em 298,15 K e pressão de 1 atm, conforme usual em estudos teóricos de eletrocatalise e superfícies catalíticas. As contribuições energéticas foram obtidas a partir das energias eletrônicas calculadas por DFT, corrigidas por ZPE e pelos termos entrópicos, derivados dos cálculos vibracionais no ponto Γ . Essas condições foram adotadas de forma consistente para todos os sistemas investigados, incluindo o $g - C_3N_4$ prístino e as estruturas dopadas com Pt , Nb e P , garantindo comparabilidade direta entre os perfis termodinâmicos calculados. Ressalta-se ainda que o mecanismo da reação de quebra da água foi analisado em meio ácido, razão pela qual as etapas elementares foram descritas em termos das semirreações correspondentes a esse ambiente eletrolítico, envolvendo a transferência acoplada de prótons e elétrons.

A dopagem do $g - C_3N_4$ foi modelada por substituição de um átomo da rede cristalina por um átomo dopante (Pt , Nb ou P), considerando um único sítio substitucional por célula periódica. A geometria foi otimizada até que forças residuais e energia total atingissem os critérios de convergência estabelecidos.

Para o estudo da adsorção, os intermediários adsorvatos foram inicialmente posicionadas em diferentes orientações e distâncias acima dos sítios ativos da superfície, incluindo o átomo dopante e átomos de nitrogênio da rede, e posteriormente otimizadas sem restrições geométricas. A configuração final adotada corresponde sempre ao mínimo de energia total, garantindo que as energias de adsorção e os estados intermediários analisados representem estados termodinamicamente estáveis do sistema.

4. RESULTADOS

A OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ ocorre por meio de múltiplas etapas de adsorção, dissociação e remoção de oxigênio. A primeira etapa consiste na adsorção da água sobre a superfície do $g - C_3N_4$, seguida pelas etapas intermediárias da reação, as quais serão detalhadas a seguir considerando a otimização das estruturas.

Os parâmetros de k-points e energia de corte das ondas planas foram testados e aplicados a todos os sistemas estudados. Para garantir a convergência dos cálculos de DFT, a E_{corte} foi inicialmente definida como 10 Ry e aumentada em incrementos de 10 Ry, até atingir 80 Ry, valor no qual as propriedades de interesse, como energia total e densidade eletrônica, apresentaram variações desprezíveis, sendo a diferença da energia total entre iterações inferior a $4,1 \times 10^{-7}$ Ry. Esse procedimento assegura que a base de ondas planas seja suficientemente completa para representar com precisão a função de onda eletrônica do sistema, evitando erros artificiais decorrentes de uma energia de corte insuficiente.

A malha de k-points também foi testada para garantir a convergência da energia total e foram avaliadas as malhas $1 \times 1 \times 1$ e $2 \times 2 \times 1$, sendo esta última escolhida por fornecer uma descrição adequada da densidade eletrônica com menor custo computacional, assegurando a estabilização da energia dentro do critério de convergência estabelecidos para o cálculo SCF.

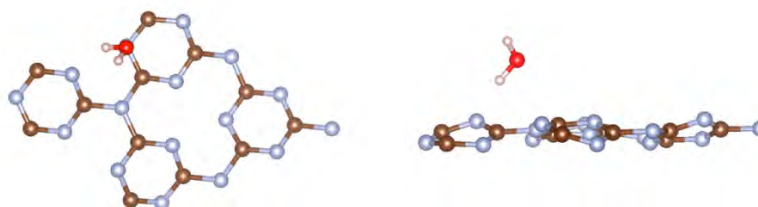
Todos esses testes de convergência foram realizados inicialmente para o $g - C_3N_4$ prístino e considerando que pequenas modificações na superfície não alteram significativamente os requisitos de base de ondas planas ou densidade de k-points para garantir a convergência das propriedades estudadas. Os valores obtidos também foram utilizados para as superfícies dopadas.

4.1 $g - C_3N_4$ prístino

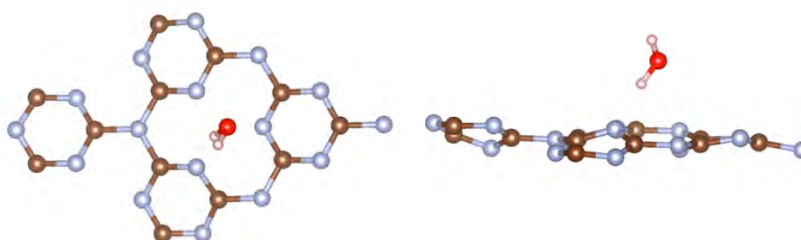
4.1.1 Adsorção da água

Para realizar a modelagem da OER é necessário investigar a superfície de energia potencial das etapas do processo. A etapa inicial do processo corresponde à adsorção da molécula de água na superfície do catalisador. Computacionalmente, a molécula de água foi posicionada próximo da superfície e posteriormente otimizada. Essa etapa representa a adsorção da água no catalisador, condição necessária para sua ativação. Para fazer a análise foram realizados cálculos de otimização de geometria e foram localizados dois mínimos distintos para a superfície do $g - C_3N_4$ adsorvida com água. Na Figura 10 são apresentados os mínimos encontrados.

Figura 10 – Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio e o rosa o hidrogênio.



Estrutura de adsorção 1



Estrutura de adsorção 2

Fonte: Elaboração própria

Para confirmar se a adsorção da estrutura obtida é considerada uma fisissorção ou uma quimissorção, é necessário analisar fatores como a distância da ligação entre a superfície e a água, e a energia de adsorção (E_{ads}) da estrutura e a polaridade da molécula adsorvida, por exemplo.

Como visto acima, a E_{ads} pode ser calculada a partir da fórmula:

$$E_{ads} = E_{total} - (E_{superfície} + E_{molécula}) \quad (38)$$

Onde E_{total} é a energia total do sistema (superfície + molécula adsorvida), $E_{superfície}$ é a energia da superfície isolada (sem a molécula adsorvida) e a $E_{molécula}$ é a energia da molécula isolada (no vácuo ou em um grande supercélula). A E_{ads} indica o quão forte foi a ligação entre a molécula de água e a superfície do catalisador e quanto mais negativa a energia, mais forte é a adsorção. Uma E_{ads} ligeiramente negativa, entre -0,1 eV e -0,95 eV, sugere uma adsorção física (fisissorção) e, normalmente, a principal interação envolve a força de van der Waals. Uma E_{ads} fortemente negativa, com valores menores que -1 eV, sugere uma adsorção química (quimissorção) onde são formadas ligações químicas. Em relação à geometria do sistema, na fisissorção geralmente observam-se distâncias de adsorção superiores a 2,5 Å e na quimissorção as distâncias encontradas são menores que 2,0 Å, que mostram ligações mais fortes (Dąbrowski, 2001; Ding; Yakobson, 2011; Yu; Huang, 2023a; Zhu et al., 2021).

Em relação à polaridade, o $g - C_3N_4$ possui uma estrutura conjugada de anéis de triazina. Trata-se de um material essencialmente covalente que possui uma polaridade moderada. Essa polaridade moderada é influenciada por dois fatores. O primeiro é a distribuição dos elétrons π , que, por estarem deslocalizados, formam uma distribuição desigual da densidade eletrônica ao longo da estrutura. Nessa distribuição, observa-se a formação de regiões parcialmente negativas próximas aos átomos de nitrogênio (eletronegatividade $\approx 3,04$), que possuem alta eletronegatividade, e regiões parcialmente positivas próximas aos átomos de carbono (eletronegatividade $\approx 2,55$), que são menos

eletronegativos. Essa diferença de cargas na superfície contribui para essa polaridade moderada. Considerando a adsorção da água no $g - C_3N_4$, como a água é uma molécula polar e possui carga parcialmente negativa no oxigênio e carga parcialmente positiva no hidrogênio, o oxigênio pode interagir com as regiões positivas do catalisador e os hidrogênios podem formar ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio da estrutura. Essa polaridade moderada também pode permitir uma adsorção eficiente sem prender muito as moléculas de água, o que facilita sua ativação na reação de eletrocatálise (Bai et al., 2021; Inagaki et al., 2019; Molaei, 2023; Qu et al., 2020).

Entre as duas estruturas otimizadas, a estrutura 2, mostrada na Figura 10, é a de menor energia, em outras palavras, é a estrutura mais estável, com uma diferença de 0,92 kcal/mol. A E_{ads} calculada para a estrutura 1 foi de -1,16 eV e para estrutura 2 foi de -1,2 eV. A diferença de energia entre as estruturas é muito pequena, indicando que ambas as configurações são energeticamente muito semelhantes e, portanto, plausíveis de coexistirem na superfície. Ainda assim, para garantir consistência nas etapas subsequentes de modelagem, a estrutura 2, de menor energia, foi utilizada para dar continuidade aos estudos.

Para a estrutura 2 a menor distância encontrada entre a molécula de água e o catalisador foi de 1,990 Å e é correspondente a interação entre um átomo de hidrogênio da água e um átomo de nitrogênio do catalisador. Esses resultados indicam uma interação de intensidade intermediária, compatível com a formação de uma ligação de hidrogênio entre a molécula e a superfície. Esse tipo de interação apresenta características situadas entre a fisissorção convencional, dominada por forças de van der Waals, e a quimissorção, na qual ocorrem ligações covalentes. A análise estrutural reforça essa interpretação, uma vez que a geometria otimizada revela uma orientação quase linear do tipo $O - H \cdots N$, típica de ligações de hidrogênio direcionais.

Isso significa que possivelmente a água foi adsorvida com energia suficiente para ser ativada e promover a quebra das ligações $O - H$ na eletrocatálise. Quando a fisissorção é fraca, a interação entre a água e a superfície é insuficiente para favorecer a quebra das ligações $O - H$, prejudicando o início da reação. Por outro lado, se a quimissorção for forte, é observado que a ligação formada é muito estável, então os intermediários da reação podem ficar presos na superfície e isso pode atrapalhar a liberação dos

produtos (H_2 e O_2) após a reação. Nesse sentido, o valor de energia de adsorção encontrado, aliado à polaridade moderada da superfície do $g - C_3N_4$, indica uma interação suficientemente forte para iniciar a reação, mas não a ponto de impedir a liberação dos produtos (Yu; Huang, 2023a; Zhu et al., 2015).

Em termos de geometria a diferença entre as estruturas de adsorção 1 e 2 é a forma com que ocorre a interação entre a molécula de água e a superfície. Na estrutura 1 o hidrogênio da molécula de água está interagindo com um nitrogênio do anel, porém a interação ocorreu mais na periferia do anel principal e a molécula de água está mais afastada da superfície. A distância entre o átomo de hidrogênio da água que se aproxima da superfície e do nitrogênio do catalisador é de 2,097 Å. A distância entre o oxigênio da água e o nitrogênio da superfície é de aproximadamente 2,9 Å. Já na estrutura 2 o hidrogênio da água está interagindo no centro do anel principal formado pelos anéis de triazina e a molécula de água está mais próxima da superfície. Neste caso, a distância entre o átomo de hidrogênio que se aproxima da superfície e o nitrogênio do catalisador é 1,990 Å e a distância de do outro átomo de hidrogênio da água com o nitrogênio da superfície é de 3,467 Å. As distâncias entre o nitrogênio e o oxigênio variam de 2,9 Å a 3,4 Å.

A estrutura do catalisador encontrada nessa etapa de adsorção da água na superfície do $g - C_3N_4$ (Figura 10 – estrutura de adsorção 2) apresentou uma leve torção na superfície, saindo um pouco do plano. Os ângulos entre os átomos $N - C - N$ dos anéis triazínicos possuem aproximadamente $123,7^\circ$ e as distâncias de ligação entre os átomos do anel variam de 1,334 a 1,340 Å. Já as distâncias de ligação entre o átomo central de nitrogênio (que liga 3 anéis) e os átomos de carbono mais próximos dos anéis são um pouco maior, em torno de 1,473 Å, o que indica que a folha mantém sua integridade estrutural. Esses resultados são consistentes com um processo de adsorção intermediária, caracterizado pela formação de uma ligação de hidrogênio entre a molécula de água e o sítio ativo da superfície. Esse tipo de interação não rompe imediatamente as ligações internas da água, mas promove sua ativação inicial, situando-se entre a fisissorção convencional e a quimissorção plena. Na formação da folha, a união dos anéis origina um anel principal, que atua como sítio ativo responsável por estabilizar a molécula de água durante essa etapa inicial de adsorção.

4.1.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER

A adsorção de água à superfície do catalisador consiste na primeira etapa do mecanismo proposto para a OER. Sendo assim, a molécula de água adsorvida serve como ponto de partida para a descrição das demais etapas do mecanismo. No total, foram modeladas computacionalmente cinco etapas, escolhidas para representar a OER, de forma sequencial, englobando os possíveis eventos de adsorção e dissociação da água sobre a superfície do $g - C_3N_4$. Essas etapas de simulação permitem avaliar os intermediários e sítios ativos que surgem durante a OER, conectando os resultados computacionais aos diferentes mecanismos discutidos na revisão bibliográfica, como a formação de grupos OH^* , O^* e OOH^* , e a formação subsequente de O_2 . A seguir, apresenta-se a descrição de cada uma dessas etapas intermediárias:

- Etapa 2: Ocorre a abstração do primeiro átomo de hidrogênio da primeira molécula de água adsorvida e formação do grupo OH^* adsorvido na superfície. Computacionalmente, tanto a retirada do hidrogênio, quanto a ligação do intermediário OH^* com a superfície foram realizadas manualmente e, em seguida a estrutura foi otimizada novamente.

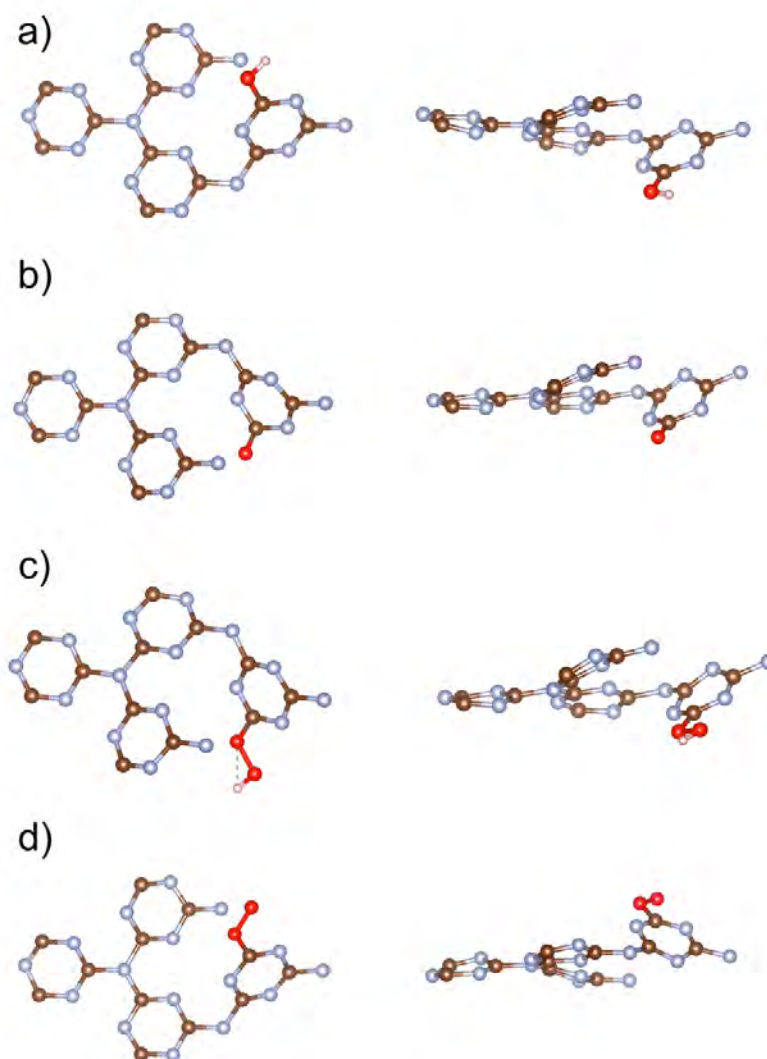
- Etapa 3: Nesta etapa, ocorre a abstração do segundo átomo de hidrogênio da água e a formação do intermediário O^* , que atua como sítio ativo disponível para interagir com uma nova molécula de água nas etapas seguintes.

- Etapa 4: Nessa etapa, ocorre a remoção do primeiro átomo de hidrogênio da segunda água adsorvida na superfície e a estabilização do intermediário OOH^* ligado à superfície. Computacionalmente o hidrogênio da água foi retirado e a ligação entre o O^* já adsorvido e o OH da nova água foram estabelecidas de forma manual e posteriormente a estrutura foi otimizada.

- Etapa 5: Esse passo corresponde à etapa final da OER, ocorre a abstração do segundo átomo de hidrogênio vindo da segunda molécula de água e a formação da molécula de O_2 adsorvida na superfície do catalisador. Quando o O_2 se desprende do catalisador, este retorna ao estado inicial, pronto para iniciar um novo ciclo. Nos cálculos, o hidrogênio foi retirado manualmente da superfície, que depois foi otimizada novamente.

A Figura 11, ilustra as estruturas otimizadas dos intermediários obtidos após cada etapa da reação de evolução do oxigênio (OER). Para cada intermediário, são exibidas duas perspectivas — uma vista superior e uma vista lateral — a fim de evidenciar as principais mudanças estruturais na superfície do catalisador após a adsorção e subsequente transformação das espécies reativas.

Figura 11 – Estruturas otimizadas dos intermediários da a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5 da reação de evolução do oxigênio (OER). Para cada estrutura são apresentadas duas perspectivas (vista superior e vista lateral). Os átomos de carbono são representados em marrom, nitrogênio em cinza, oxigênio em vermelho e hidrogênio em rosa.



Fonte: Elaboração própria

Após a etapa de adsorção, ao avançar para a Etapa 2, observou-se uma transformação estrutural significativa em comparação às etapas anteriores, com a quebra da ligação entre o átomo de carbono do anel triazínico e o átomo de nitrogênio central, o que leva a abertura do anel principal, que deixa de ser um sítio “fechado”, para se tornar um sítio reativo aberto, mais exposto e adaptável à interação com novos intermediários. O grupo hidroxila (OH^*), remanescente da dissociação da água, permaneceu ligado ao carbono do anel. A estabilização desse intermediário acarretou um aumento na distorção da rede, intensificando a torção da folha e tornando a superfície ainda mais fora do plano. Os ângulos $N - C - N$ foram reduzidos ($116-120^\circ$), indicando tensões angulares na estrutura, mas com um leve aumento nas distâncias de ligação entre o átomo central de nitrogênio e os anéis adjacentes, passando para cerca de 1,500 Å. Isto sugere uma maior reorganização eletrônica e mecânica na vizinhança do anel principal. Além disso, a abertura do anel principal, representa uma transição estrutural crítica na reação: a conversão do grupo OH^* em O^* (oxigênio simples) é reconhecida na literatura como uma das etapas mais exigentes da OER em termos estruturais e energéticos (Bai et al., 2021; Zhu et al., 2021). Essa transformação altera profundamente o ambiente químico do sítio ativo, podendo modificar a densidade de estados locais e influenciar diretamente a energia de adsorção dos próximos intermediários, como o OOH^* . A estabilidade relativa da estrutura mesmo após essa reorganização sugere que o $g - C_3N_4$ possui boa tolerância estrutural à ativação da água, uma característica vantajosa em materiais destinados à catálise eletroquímica.

O aumento na torção da folha catalítica e no alongamento das distâncias entre o átomo central de nitrogênio e os anéis adjacentes, indica uma deformação acumulada com potencial impacto nas propriedades eletrônicas locais. Apesar dessas alterações, os ângulos $N - C - N$ se mantêm tensionados, entre 116° e 120° , evidenciando que a superfície responde elasticamente às perturbações estruturais, sem colapsar, o que reforça a estabilidade do $g - C_3N_4$ frente às condições reacionais.

Na Etapa 3, a remoção do átomo de hidrogênio do grupo OH^* leva à formação de um sítio ativo de oxigênio (O^*) isolado na superfície do catalisador. Em termos estruturais, a geometria geral da folha catalítica permanece

semelhante à da etapa anterior, sem alterações significativas na torção ou nos padrões de deformação. As distâncias de ligação entre o átomo central de nitrogênio e os anéis adjacentes continuam na faixa de 1,444 a 1,500 Å, assim como as distâncias internas dos anéis, que continuam em torno de 1,334 a 1,340 Å. A variação dos ângulos $N - C - N$ aumentou novamente e ficou entre 116° e 123° , o que revela pequenas oscilações na tensão angular, possivelmente associadas à redistribuição eletrônica após a remoção do hidrogênio. Esse tipo de oscilação estrutural é comum em materiais com ligações conjugadas, como o $g - C_3N_4$. A presença de ligações $C - N$ proporcionam certa flexibilidade local - eletrônica e geométrica - à rede para absorver tensões estruturais sem comprometer sua integridade estrutural ou colapsar. Liu e colaboradores mostraram que defeitos no anel principal também causam relaxamentos locais, variação nos comprimentos de ligações e que a estabilidade da estrutura está ligada a essas mudanças. Essa característica é particularmente importante em processos catalíticos, nos quais a formação e remoção de intermediários reativos frequentemente induzem distorções na superfície. (Inagaki et al., 2019; Liu et al., 2020; Zhu et al., 2015).

O oxigênio permaneceu ligado ao carbono do anel principal, atuando como centro ativo para a continuidade da reação. Esses resultados sugerem que o $g - C_3N_4$ possui resiliência estrutural suficiente para manter a estabilidade mesmo após a formação de O^* , intermediário conhecido por causar distorções mais intensas em outras superfícies catalíticas menos robustas. O O^* adsorvido nessa etapa é uma espécie radicalar pois tem elétrons desemparelhados e por isso ele tende a formar ligações fortes com os átomos da superfície. Essas ligações podem causar alongamento ou quebra de ligações vizinhas. Fazendo uma comparação com os outros intermediários: o OH^* já está parcialmente saturado, realiza a ligação de forma mais branda e causa menos deformação estrutural normalmente; o OOH^* é um intermediário mais volumoso e a ligação com a superfície costuma ser mais fraca que a do O^* , pois parte da ligação $O - O$ é mantida; enquanto o O^* adsorve diretamente e fortemente causando a redistribuição da densidade eletrônica local e possível instabilidade estrutural, por isso é considerado o mais crítico. (Liu; Wang; Antonietti, 2016; Que et al., 2021). No $g - C_3N_4$ a rede conjugada conseguiu absorver esse efeito através de

mudanças nos ângulos $N - C - N$ e nas distâncias de ligações, sem a ruptura local.

Na Etapa 4, ocorre a abstração do primeiro átomo de hidrogênio da segunda água adsorvida na superfície do catalisador e o OH se liga ao O^* que já estava adsorvido na superfície, formando o intermediário OOH^* . A geometria da folha de $g - C_3N_4$ manteve-se semelhante à observada nas etapas anteriores, sem alterações expressivas na torção geral da estrutura. As distâncias de ligação entre o átomo central de N e os anéis adjacentes permaneceram dentro da faixa já observada anteriormente, variando entre 1,461 e 1,502 Å, também sem alterações significativas em relação à etapa anterior. As ligações internas dos anéis seguiram praticamente inalteradas, enquanto os ângulos $N - C - N$ apresentaram uma leve variação, agora oscilando entre 118° e 124°, com pequena amplitude em relação à etapa anterior. As distâncias internas dos anéis permaneceram estáveis (1,334–1,340 Å).

Na Etapa 5, ocorre a abstração do segundo átomo de hidrogênio proveniente da segunda água adsorvida e a formação do oxigênio molecular (O_2) adsorvido na superfície, marcando o fim do ciclo da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$. Notavelmente, a torção da estrutura se manteve praticamente inalterada em relação às etapas anteriores, e o fragmento $O - O^*$ permaneceu estabilizado na mesma posição ao longo de todas as fases anteriores até sua dessorção. As distâncias de ligação entre o átomo central de nitrogênio e os anéis adjacentes oscilaram dentro da faixa de 1,444 a 1,498 Å, consistentes com os valores observados ao longo do processo reacional. As ligações internas entre os átomos dos anéis continuaram estáveis, sem indícios de alongamentos ou encurtamentos significativos. Os ângulos $N - C - N$ dos anéis mantiveram-se na faixa de 117° a 124°, evidenciando que a formação do oxigênio molecular adsorvido não induziu deformações adicionais à estrutura do catalisador. Esses resultados são compatíveis com os rearranjos eletrônicos locais associados à formação da ligação $O - O$ (Nørskov et al., 2004). Essa estabilidade geométrica ao longo de todas as etapas da OER reforça o potencial do $g - C_3N_4$ como uma plataforma catalítica robusta, capaz de suportar múltiplos ciclos de reação com baixa degradação estrutural e acomodar os intermediários reativos com mínima perturbação.

4.1.3 Avaliação da energia de adsorção

Após a análise estrutural das etapas da reação de desprendimento do oxigênio (OER) sobre a superfície do $g - C_3N_4$, foi realizada a avaliação das energias de adsorção dos principais intermediários reacionais. Esse tipo de análise permite quantificar a força de interação entre cada espécie adsorvida e a superfície catalítica, fornecendo uma base energética para compreender tanto a estabilidade dos intermediários quanto o potencial de cada etapa como gargalo no ciclo catalítico. Assim, a comparação sistemática entre as energias de adsorção dos intermediários OH^* , O^* , OOH^* , O_2^* e H_2O^* fornece informações importantes sobre o equilíbrio entre adsorção e reatividade no $g - C_3N_4$, contribuindo para a identificação das etapas mais críticas da OER nesse sistema. A Tabela 2 mostra as E_{ads} dos intermediários:

Tabela 2 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador.

Intermediário	E_{ads} (eV)
OH^*	- 4,01
O^*	- 7,08
OOH^*	- 2,36
O_2^*	- 0,88

Fonte: Elaboração própria

As energias de adsorção calculadas para os principais intermediários da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ revelam um perfil energeticamente diverso, com implicações diretas sobre o desempenho catalítico. O intermediário O^* apresentou a adsorção mais forte (-7,08 eV), o que sugere alta afinidade da superfície, mas também levanta a possibilidade de bloqueio catalítico se não houver posterior conversão eficiente. Em contraste, intermediários como OOH^* (-2,36 eV) e H_2O^* (-1,21 eV) apresentaram adsorção moderada, compatível com processos de ativação e reação sem aprisionamento. Já o intermediário

O_2^* , com energia de adsorção de $-0,88$ eV, foi o menos fortemente ligado à superfície, o que favorece sua liberação sob condições reacionais, completando o ciclo catalítico.

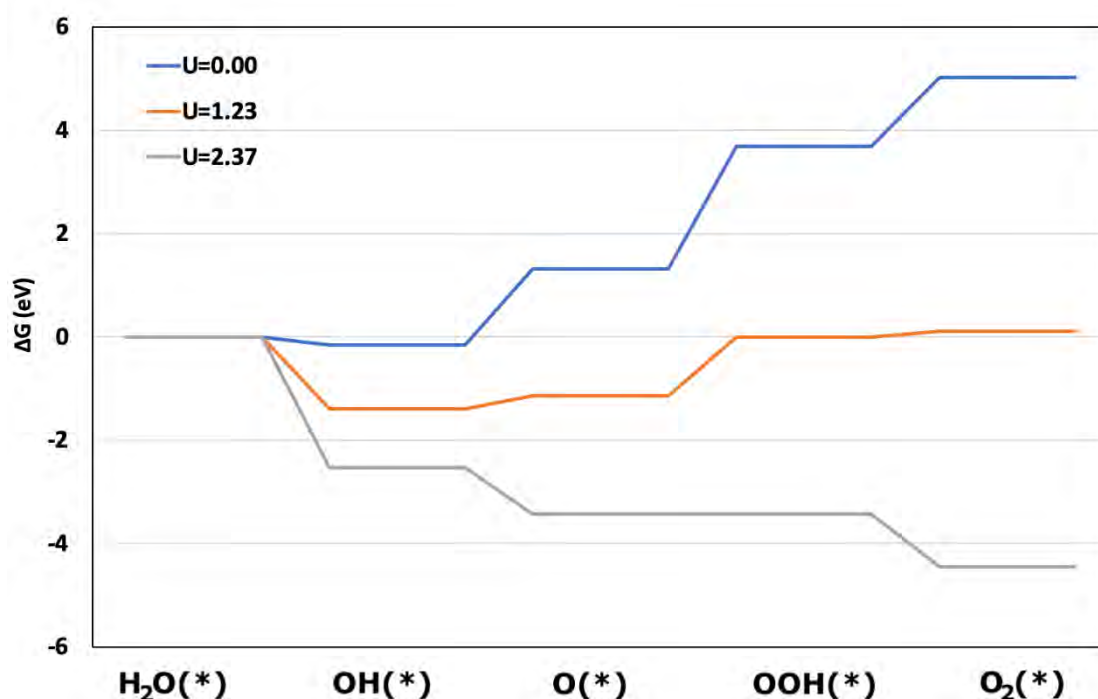
É possível observar que há uma tendência clara de redução da energia de adsorção ao longo do ciclo após a formação o intermediário O^* , o que está alinhado com a necessidade de liberação do oxigênio molecular nas etapas finais. Esse comportamento também reforça a importância do $g - C_3N_4$ como um catalisador que equilibra bem a estabilidade dos intermediários com a dinâmica da reação.

Dando continuidade à análise termodinâmica da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$, foram calculadas as variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada etapa elementar do mecanismo, em diferentes condições de potencial eletroquímico. Os cálculos consideraram os valores de $U = 0$ V (condição padrão sem potencial aplicado), $U = 1,23$ V (potencial termodinâmico mínimo da OER), e $U = 2,37$ V (potencial aplicado em simulação). O valor de $U = 1,23$ V representa o potencial termodinâmico mínimo para que a reação global de evolução de oxigênio ocorra. Porém, isso não garante que cada etapa individual do mecanismo seja espontânea. Algumas etapas ainda podem ter ΔG positivo, exigindo um potencial maior para se tornarem favoráveis. Esse potencial extra necessário para tornar todas as etapas exergônicas ($\Delta G \leq 0$) é chamado de potencial limitante. A diferença entre esse valor aplicado e os 1,23 V corresponde ao sobrepotencial teórico do catalisador.

Essa abordagem permite identificar as etapas mais energeticamente desfavoráveis sob cada condição, estimar o sobrepotencial teórico do sistema e avaliar a eficiência do catalisador em diferentes regimes operacionais. Cabe ressaltar que, para todos os sistemas estudados, os diagramas de energia livre de Gibbs, construídos neste estudo e apresentados nos resultados, refletem unicamente a termodinâmica das etapas reacionais, permitindo avaliar a estabilidade relativa dos intermediários e o perfil energético global do mecanismo. No entanto, tais diagramas não representam a cinética do processo, uma vez que não consideram barreiras de ativação nem trajetórias de reação ao longo da coordenada de reação.

O perfil de ΔG para cada uma das etapas da OER nas três condições é apresentado na Figura 12, evidenciando como a aplicação do potencial impacta a viabilidade energética de cada transformação ao longo do ciclo catalítico.

Figura 12 - ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ apresentando $U = 0,00; 1,23$ e $2,37$ V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.



Fonte: Elaboração própria

Quando o potencial aplicado é de 0 V, observa-se que a reação é termodinamicamente desfavorável: todas as etapas apresentam valores positivos de ΔG , o que indica que exigem aporte de energia para ocorrer. Além disso, essas etapas ainda enfrentam barreiras cinéticas adicionais, o que pode tornar o processo ainda mais custoso do ponto de vista energético.

O trabalho termodinâmico mínimo necessário para impulsionar a eletrólise da água é de 1,23 V, o chamado potencial termodinâmico mínimo da OER (Man et al., 2011). Esse valor, porém, não implica que todas as etapas elementares

do mecanismo se tornem espontâneas quando esse potencial é aplicado. Na prática, apenas a etapa global correspondente ao valor de 1,23 V tenderia a apresentar ΔG igual a zero. Já as semirreações podem permanecer com valores positivos de ΔG . Portanto, é esperado que, mesmo sob 1,23 V, várias etapas ainda exijam energia adicional, refletindo-se em patamares acima da linha de referência no diagrama de energia livre. Essa condição pode ser visualizada como uma escada de degraus nivelados: cada etapa da reação corresponde a um degrau, e, em um sistema equilibrado termodinamicamente, todos esses degraus estariam alinhados na mesma altura, permitindo que a reação prossiga de forma contínua e sem obstáculos. No gráfico de ΔG , isso aparece como uma linha praticamente reta, indicando que os intermediários (OH^* , O^* , OOH^* e O_2^*) possuem energias semelhantes sob o potencial de 1,23 V. Qualquer desvio dessa condição — ou seja, quando um dos degraus se torna mais alto — representa uma etapa limitante, que exige energia extra e define o sobrepotencial do catalisador.

No entanto, esse comportamento esperado ao aplicar o potencial mínimo termodinâmico não foi completamente observado no sistema estudado: apenas os dois últimos intermediários (OOH^* e O_2^*) atingem aproximadamente $\Delta G \approx 0$, enquanto os dois primeiros (OH^* e O^*) tornam-se exergônicas, indicando que estão mais estáveis do que o estado de referência (água + superfície isolada). Ainda que o perfil global se torne mais favorável do ponto de vista termodinâmico, observa-se que a transição de OH^* para O^* apresenta um primeiro degrau energético, seguido por outro degrau na passagem de O^* para OOH^* com uma diferença de energia livre em torno de 1 eV. Além dessas diferenças de ΔG , ainda existem as barreiras de ativação cinética associadas, que não foram computadas neste estudo. Isso significa que, mesmo com o potencial termodinâmico mínimo, a reação pode não ocorrer de forma eficiente, caso as barreiras cinéticas sejam elevadas.

Por fim, quando o potencial aplicado é de 2,37 V — correspondente a um sobrepotencial de aproximadamente 1,14 V — todas as etapas da OER se tornam exergônicas em relação à etapa anterior, com ΔG negativo ao longo de todo o caminho reacional. Nessa condição, a reação torna-se completamente favorável do ponto de vista termodinâmico. No entanto, as barreiras cinéticas

ainda podem limitar a eficiência do processo e, por não terem sido analisadas neste trabalho, não é possível concluir definitivamente sobre a viabilidade catalítica em escala experimental.

4.2 $g - C_3N_4$ dopado

Após a avaliação detalhada do desempenho termodinâmico e catalítico da reação de desprendimento do oxigênio (OER) na superfície pura do $g - C_3N_4$, buscou-se investigar o efeito de dopantes metálicos e não metálicos sobre a reatividade e estabilidade dos intermediários da reação. Nesse contexto, foram considerados os dopantes platina, nióbio e fósforo, amplamente reportados na literatura por sua capacidade de modular as propriedades eletrônicas e estruturais de materiais à base de nitretos e carbononitretos (Ede; Luo, 2021; Fu et al., 2018; Wang et al., 2019). A introdução desses elementos ao $g - C_3N_4$ tem como objetivo aprimorar sua atividade catalítica, reduzindo sobrepotenciais e facilitando a adsorção ou dessorção de espécies reativas. Assim, as próximas seções apresentam as análises das etapas da OER sobre as superfícies modificadas com cada dopante, permitindo uma comparação direta com os resultados obtidos para o material não dopado.

A escolha do sítio de dopagem na estrutura do $g - C_3N_4$ está relacionada à estabilidade eletrônica e estrutural do material após a substituição. Dopantes eletropositivos, como metais de transição (Pt, Fe, Co, Ni etc.), tendem a se estabilizar em sítios nitrogenados (N), pois formam ligações do tipo $M - N$ mais fortes e com boa transferência de carga, por isso o melhor e mais promissor seria trocar um átomo de carbono pelo átomo do metal. Os dopantes não metálicos mais eletronegativos (como B, O, S, P) também preferem substituir átomos de carbono, uma vez que formam ligações covalentes mais equilibradas e podem modificar o *gap* eletrônico sem comprometer a estabilidade da rede (Ling et al., 2025). No contexto da estrutura do $g - C_3N_4$, o termo *sítio nitrogenado* é empregado para descrever configurações de dopagem em que o átomo dopante substitui um átomo de carbono da rede cristalina. Nessa abordagem, um átomo de carbono é removido e o átomo dopante ocupa essa posição, passando a se ligar predominantemente a átomos de nitrogênio

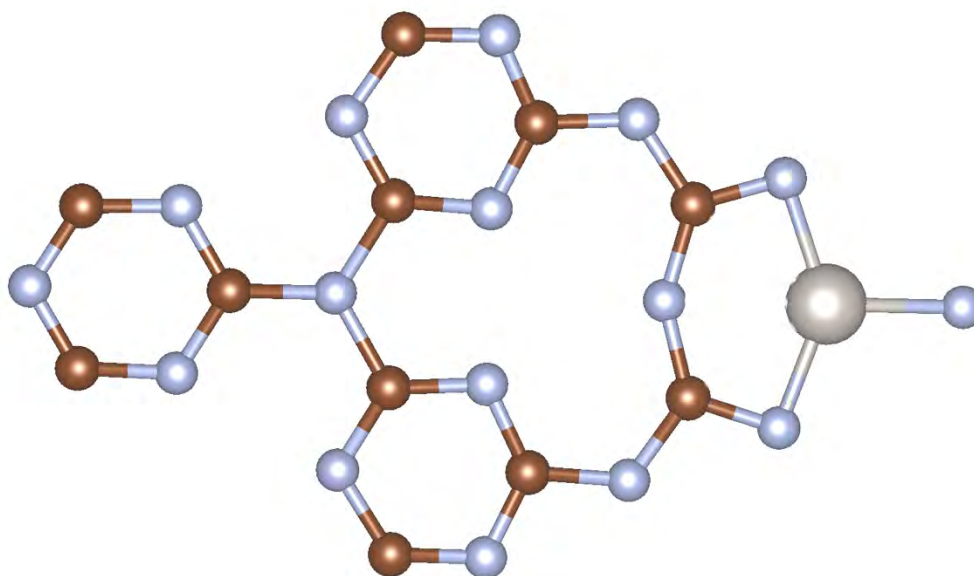
vizinhos. Em razão dessas ligações dopante–nitrogênio ($M - N$ ou $X - N$), a região local da dopagem é denominada sítio nitrogenado.

Como neste estudo foram considerados os dopantes platina, nióbio e fósforo, é possível observar comportamento distintos entre eles. Os dois primeiros, ambos metálicos e eletropositivos, tendem a ter uma substituição mais favorável energeticamente no átomo de carbono. Isso ocorre porque o dopante pode se coordenar diretamente com os três átomos de nitrogênio adjacentes, formando centros $M - N_3$ estáveis e eletronicamente ativos. O fósforo é um elemento não metálico que é relativamente menos eletronegativo que o carbono e o nitrogênio e tende a ocupar sítios de carbono no anel triazínico. Nessa posição, o fósforo atua como doador de carga, elevando a densidade eletrônica local e favorecendo a transferência de elétrons durante as etapas oxidativas da OER. A substituição de um átomo de nitrogênio, especialmente aqueles localizados nas pontes entre unidades triazínicas, normalmente requer mais energia para ocorrer e induz distorções locais mais acentuadas na rede. Isso indica que essa dopagem é menos favorável e menos provável de ocorrer espontaneamente. O nitrogênio já participa fortemente das ligações $C - N$ que compõem o esqueleto do material, e sua substituição compromete a estabilidade da estrutura conjugada (Ling et al., 2025).

4.3 $g - C_3N_4$ dopado com Platina

Na superfície do $g - C_3N_4$ dopado com platina, um dos átomos de carbono do anel triazínico foi substituído por um átomo de platina, promovendo uma modificação local na estrutura do material. O dopante poderia substituir um átomo de carbono ou um átomo de nitrogênio, mas, de acordo com a literatura, metais de transição tendem a ocupar sítios nitrogenados. Por isso, a escolha de substituir o átomo de carbono pela platina. Essa escolha também é consistente com o trabalho apresentado por Gorai e seus colaboradores, que relatam maior estabilidade quando o átomo de platina substituiu um átomo de carbono (Gorai; Kundu, 2020). Na Figura 13 encontra-se a estrutura convergida.

Figura 13 – A imagem apresenta o sítio de substituição utilizado na dopagem, no qual um átomo de carbono foi substituído por um átomo de platina. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo bege representa a platina.



Fonte: Elaboração própria

No $g - C_3N_4$ prístino, o anel triazínico considerado apresenta distâncias de ligação uniformes de 1,327 Å entre o átomo de carbono e os nitrogênios. Os ângulos internos $N - C - N$ e o ângulo diedro $N - C - N - C$ são de $123,8^\circ$, mantendo o anel totalmente planar e preservando a geometria conjugada do plano da estrutura.

Com a dopagem do sítio de carbono por um átomo de platina, observa-se uma modificação estrutural localizada. A distância $Pt - N$ é de 1,803 Å, enquanto a ligação $N - C$ adjacente no anel dopado aumenta para 1,396 Å. O ângulo $N - Pt - N$ no anel dopado se abre para 140° , e o ângulo $N - C - N$ diminui para $121,9^\circ$, enquanto o ângulo diedro $N - Pt - N - C$ é de 92° , indicando uma torção do anel. Apesar dessas alterações locais, a geometria global do plano do $g - C_3N_4$ permanece praticamente inalterada, e apenas o anel dopado apresenta deformação.

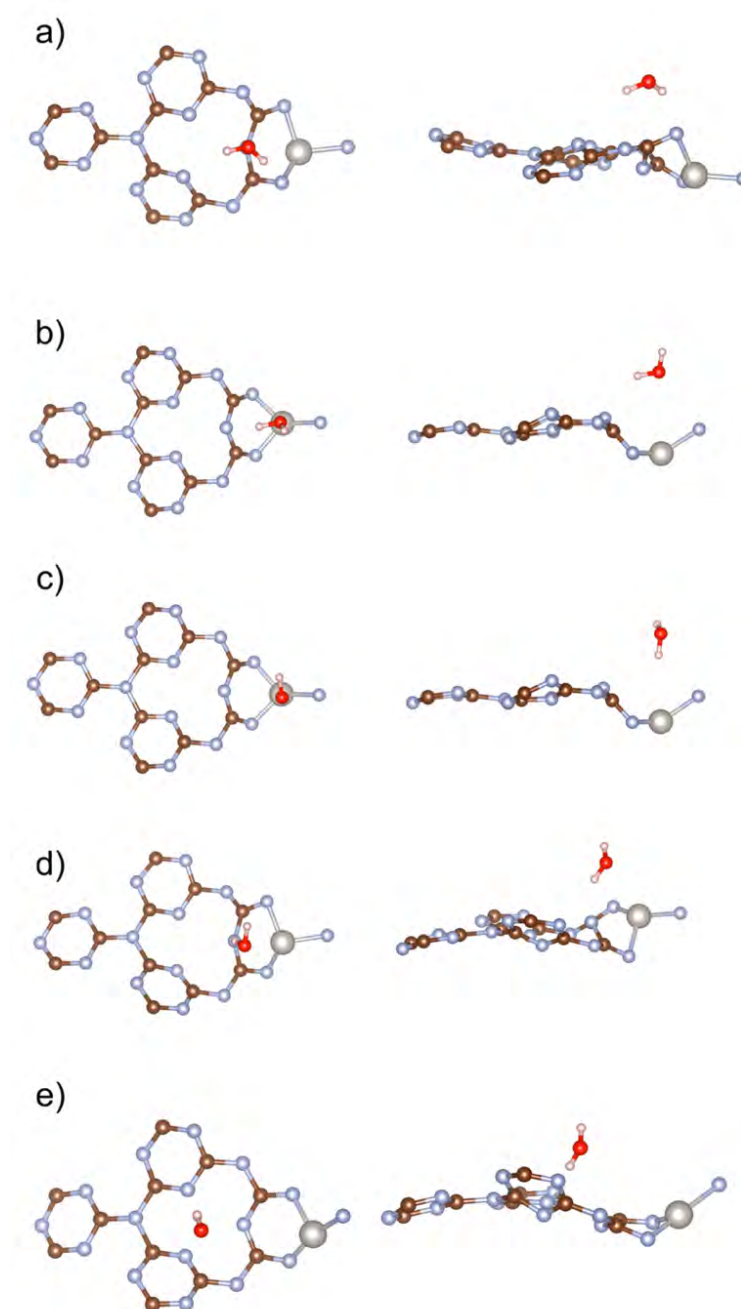
A comparação entre as duas estruturas evidencia que a dopagem com platina provoca alongamento das ligações e abertura do ângulo central no anel triazínico, além de reduzir o ângulo diedro, refletindo uma adaptação local da rede para acomodar o dopante. No entanto, a integridade estrutural global e a planaridade predominante do $g - C_3N_4$ são mantidas, demonstrando que o material suporta dopagem metálica sem comprometer a estabilidade do plano conjugado.

As mesmas etapas termodinâmicas investigadas para a superfície pura do $g - C_3N_4$ foram igualmente analisadas para esse sistema dopado. Foram consideradas as mesmas cinco etapas reacionais, com otimizações geométricas completas para cada espécie adsorvida, garantindo consistência metodológica e permitindo a identificação de diferenças estruturais e eletrônicas resultantes da dopagem com platina.

4.3.1 Adsorção da água na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina

Durante a modelagem da etapa inicial da OER na superfície dopada com platina, foram identificadas seis possíveis geometrias de adsorção da molécula de água. Cada estrutura apresentou variações sutis na orientação da molécula de água e no sítio de interação com a superfície. Essas diferenças envolvem tanto a aproximação na região do anel principal quanto no anel funcionalizado, além do átomo da molécula de água (H ou O) que se aproximou do catalisador. Entre todas as geometrias analisadas, apenas a estrutura mais estável energeticamente — aquela com menor energia total após otimização — foi selecionada para dar continuidade à investigação das etapas subsequentes da reação. Na Figura 14 encontra-se as variações de adsorção exploradas.

Figura 14 – Representação das diferentes orientações de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com platina: (a) aproximação do O da água a um C do anel dopado, (b) aproximação do O da água à Pt , (c) aproximação do H da água à Pt , (d) aproximação do H da água a um C do anel dopado e (e) aproximação do H da água perto do anel principal. Os átomos marrons representam C , os átomos cinza N , o átomo vermelho O , o átomo bege Pt e o rosa o H .



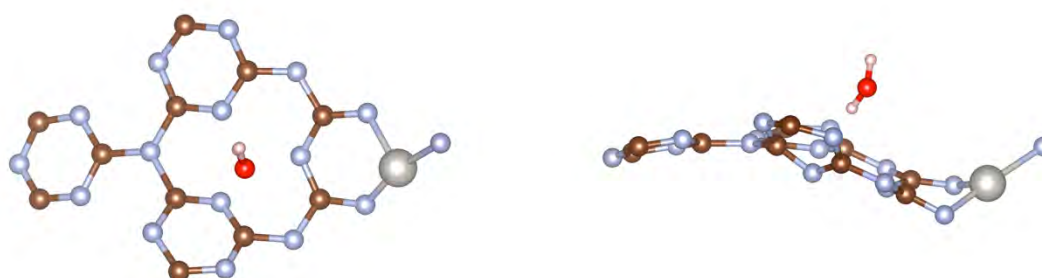
Todas as geometrias analisadas foram devidamente otimizadas. Tomando como referência a estrutura mais estável (estrutura e), as energias relativas das demais geometrias são: (a) +1,40 eV, (b) +0,34 eV, (c) +0,40 eV e (d) +1,38 eV. A comparação entre elas mostra que existem diferentes sítios possíveis de adsorção da molécula de água sobre o $g - C_3N_4$ dopado com platina, sendo a configuração mais estável aquela em que a molécula se aproxima do anel principal (estrutura e), com energia cerca de 1,4 eV mais baixa que as configurações em que a água interage com o carbono do anel dopado — seja pelo hidrogênio ou pelo oxigênio (estruturas a e d) — e aproximadamente 0,35 eV mais estável que as estruturas onde a adsorção ocorre próxima ao átomo de platina (estruturas b e c).

Ao comparar com o $g - C_3N_4$ prístino, no qual foram identificadas apenas duas geometrias de adsorção estáveis, fica evidente que a dopagem com platina aumentou o número e a diversidade de sítios de adsorção possíveis, especialmente nas proximidades do dopante. A introdução do metal modificou o entorno eletrônico da rede, alterando a densidade de carga nos átomos de nitrogênio e carbono vizinhos. Esse efeito amplia a reatividade local, criando outras regiões de interação, mesmo que a platina em si não atue como o sítio ativo mais estável. Ainda assim, a configuração mais favorável energeticamente — tanto no sistema puro quanto no dopado — permanece sendo a aproximação do hidrogênio da molécula de água ao anel principal, indicando que o defeito estrutural continua desempenhando papel central no processo de adsorção.

A estrutura escolhida, correspondente ao estado de menor energia entre as configurações avaliadas, apresentou adsorção ocorrendo diretamente no anel principal da superfície. Nessa configuração, a molécula de H_2O se aproximou à região por um de seus hidrogênios, o qual se orientou em direção a um átomo de nitrogênio presente no anel principal. A distância de interação entre o hidrogênio da água e o nitrogênio da superfície foi de 2,014 Å, indicando uma interação fraca, compatível com o início de um processo de ativação, mas sem ruptura das ligações originais da molécula. Essa interação é consistente com uma ligação de hidrogênio. Estruturalmente, a folha de $g - C_3N_4$ dopada não sofreu ruptura, mantendo sua integridade global. Os ângulos $N - C - N$ dos anéis triazínicos mantiveram-se entre 118° e 120°, sugerindo que a geometria

local foi levemente perturbada pela presença da molécula adsorvida. O anel funcionalizado com o átomo de platina apresentou ângulo $N - C - N$ de 124° , enquanto o ângulo $N - Pt - N$ foi de $92,6^\circ$, refletindo a reorganização local causada pela substituição atômica. As distâncias de ligação internas dos anéis variaram de 1,335 a 1,416 Å, enquanto as ligações entre o átomo de nitrogênio central (que conectam três anéis) e os átomos de carbono situaram-se entre 1,462 e 1,576 Å, valores próximos aos encontrados para os outros sistemas estudados. Na Figura 15 encontra-se a estrutura otimizada.

Figura 15 - Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com platina. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo bege representa a platina e o rosa o hidrogênio.



Estrutura de adsorção

Fonte: Elaboração própria

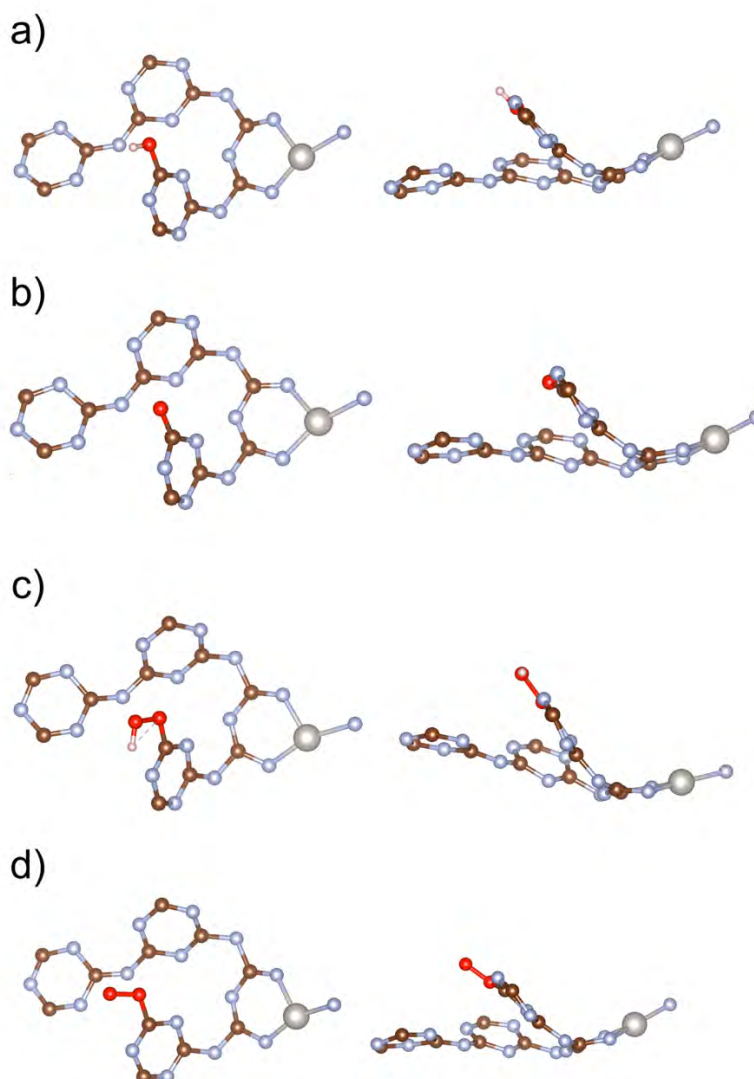
Avaliando a distância de interação observada entre o hidrogênio da molécula de água e o átomo de nitrogênio do anel principal na superfície dopada com platina (2,014 Å), observa-se que esse valor é bastante próximo da distância obtida para o catalisador não dopado (2,097 Å). Esse resultado indica a formação de uma ligação de hidrogênio entre a molécula de água e um átomo de nitrogênio superficial do $g - C_3N_4$, que atua como aceitador de ligação de hidrogênio, mantendo características semelhantes às do material prístino.

A presença do átomo de platina na rede pode influenciar a densidade eletrônica local e favorecer esse tipo de aproximação direcionada, promovendo um primeiro estágio de ativação da molécula adsorvida. Apesar disso, a estrutura da superfície manteve sua integridade, sem rupturas ou distorções expressivas, o que indica uma boa tolerância do material à interação com a água.

4.3.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina

Dando continuidade à análise iniciada com a adsorção da água, foram modeladas as etapas subsequentes da OER na superfície dopada com platina. A investigação concentrou-se na evolução estrutural dos intermediários ao longo do ciclo reacional, permitindo observar como a presença do dopante influencia a estabilidade e o comportamento da superfície frente aos diferentes estados adsorvidos. A seguir, são discutidas as principais características geométricas e interações observadas em cada etapa. Na Figura 16 encontra-se representadas as geometrias otimizadas de cada etapa.

Figura 16 - Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com platina otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo bege representa a platina e o rosa o hidrogênio.



Fonte: Elaboração própria

Na Etapa 2, a estrutura da superfície foi rompida na região do anel principal e o grupo OH^* se ligou ao carbono da cavidade. A ruptura do anel principal levou a uma intensificação da torção da estrutura e à reorganização local. O ângulo $N - Pt - N$ aumentou para 94° , enquanto o ângulo $N - C - N$ do

anel funcionalizado se manteve na faixa de 125° . Os ângulos $N - C - N$ do anel que acomoda o grupo OH^* aumentaram e ficaram em torno de 128° , indicando uma deformação local, já que os demais continuaram na faixa entre 118° e 120° . Essa abertura local acomodou o grupo reativo. Os ângulos dos demais anéis e distâncias de ligação da estrutura permaneceram praticamente inalterados, indicando que a deformação segue concentrada na vizinhança reacional. Um dado estrutural notável foi a diminuição das distâncias de ligação entre o átomo de nitrogênio central (que conecta três anéis triazínicos) e os carbonos adjacentes, que passaram para a faixa de $1,312 \text{ \AA}$. Essa redução sugere um reforço no caráter de ligação dupla entre esses átomos, o que pode ser interpretado como uma intensificação da conjugação eletrônica local. Essa reorganização da densidade eletrônica pode estar associada à resposta estrutural da rede à abertura do anel principal, conferindo maior rigidez e estabilidade à superfície catalítica.

Na Etapa 3, a geometria da superfície catalítica permaneceu praticamente inalterada em relação à etapa anterior. O anel principal manteve-se aberto, o oxigênio continuou ligado ao mesmo carbono da cavidade. Os ângulos $N - Pt - N$, os ângulos $N - C - N$ dos anéis — tanto os funcionalizados quanto os demais —, bem como as distâncias de ligação internas da estrutura, mantiveram-se estáveis. Além disso, não foram observadas variações relevantes na torção da folha catalítica. Tanto no catalisador puro, quanto no catalisador dopado com platina a formação do sítio ativo de oxigênio (O^*) ocorreram no anel principal. No $g - C_3N_4$ prístino, a superfície mantém sua geometria global semelhante à etapa anterior, com pequenas variações nos ângulos $N - C - N$ ($116^\circ - 123^\circ$) e nas distâncias entre o átomo central de nitrogênio e os anéis adjacentes ($1,444 - 1,500 \text{ \AA}$), refletindo pequenas oscilações estruturais ligadas à redistribuição eletrônica local. Já no $g - C_3N_4$ dopado com platina, a geometria da superfície mostra ainda menor variação: os ângulos $N - C - N$ ($123^\circ - 135^\circ$) e $N - Pt - N$ (94°), bem como as distâncias de ligação internas e a torção da folha, permanecem praticamente inalterados em relação à etapa anterior. Comparativamente, embora ambos os sistemas demonstrem boa resiliência estrutural após a formação do intermediário O^* , a presença da platina parece conferir uma estabilidade adicional, concentrando quaisquer ajustes estruturais

na vizinhança do anel principal sem alterar a geometria global da folha, o que sugere uma robustez da superfície funcionalizada frente à remoção de espécies reativas.

Na Etapa 4 mesmo com a formação do intermediário OOH^* , que é mais volumoso, a geometria da superfície permaneceu praticamente inalterada, com ângulos $N - Pt - N$, ângulos $N - C - N$ e distâncias de ligação preservadas, bem como a torção geral da folha catalítica. A ligação $O - OH$ foi estabelecida de forma estável, sem deslocamento significativo da estrutura local.

Na Etapa 5, nenhuma alteração significativa foi observada na geometria da superfície. Ocorreu a formação do intermediário O_2^* , completando o ciclo reacional. O grupo $O - O^*$ permaneceu ancorado ao mesmo carbono do anel principal, e a distância de interação entre o C e o grupo $O - O$ foi de 1,385 Å.

De modo geral, enquanto o $g - C_3N_4$ prístino respondeu à reação com maior flexibilidade geométrica, o dopado com platina apresentou uma estabilidade estrutural superior, com deformações minimizadas e melhor distribuição das tensões, características desejáveis para materiais catalíticos submetidos a ciclos reacionais repetitivos. Além disso, notou-se que os sítios de realocação do hidrogênio variaram mais no sistema com platina, indicando a existência de múltiplos sítios ativos funcionais, o que pode ser vantajoso para a dinâmica da reação.

4.3.3 Avaliação da energia de adsorção da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina

A energia de adsorção da molécula de água sobre a superfície de $g - C_3N_4$ dopada com platina foi calculada em $-5,96$ eV. Já os valores de E_{ads} dos principais intermediários da OER (OH^* , O^* , OOH^* , O_2^* e H_2O^*) encontram-se resumidos na Tabela 3, permitindo uma análise comparativa da estabilidade dessas espécies ao longo do ciclo catalítico.

Tabela 3 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com platina.

Intermediário	E_{ads} (eV)
OH^*	- 9,87
O^*	- 13,09
OOH^*	- 8,43
O_2^*	- 6,69

Fonte: Elaboração própria

As energias de adsorção revelam um perfil de interação bastante intenso com as espécies oxigenadas. O intermediário O^* apresentou a adsorção mais forte (-13,09 eV), seguido por OH^* (-9,87 eV), indicando que essas espécies são fortemente estabilizadas na superfície, o que pode favorecer suas formações, mas também levantar a possibilidade de acúmulo e bloqueio catalítico. Por outro lado, os intermediários OOH^* (-8,43 eV) e especialmente O_2^* (-6,69 eV) mostraram-se mais fracamente ligados, o que é desejável para favorecer a progressão das etapas finais e a liberação do oxigênio molecular.

Quando comparadas às energias de adsorção obtidas para a superfície de $g - C_3N_4$ prístino observa-se que o dopante platina intensificou substancialmente a interação da superfície com todos os intermediários da OER. Os aumentos mais expressivos ocorreram para os intermediários O^* e OH^* , com ganhos de estabilidade em mais de 6 eV e 5 eV, respectivamente. Essa maior afinidade da superfície dopada pode ser atribuída à modificação da densidade eletrônica local em torno do sítio ativo promovida pela substituição do carbono por platina, o que fortalece a ligação com espécies oxigenadas.

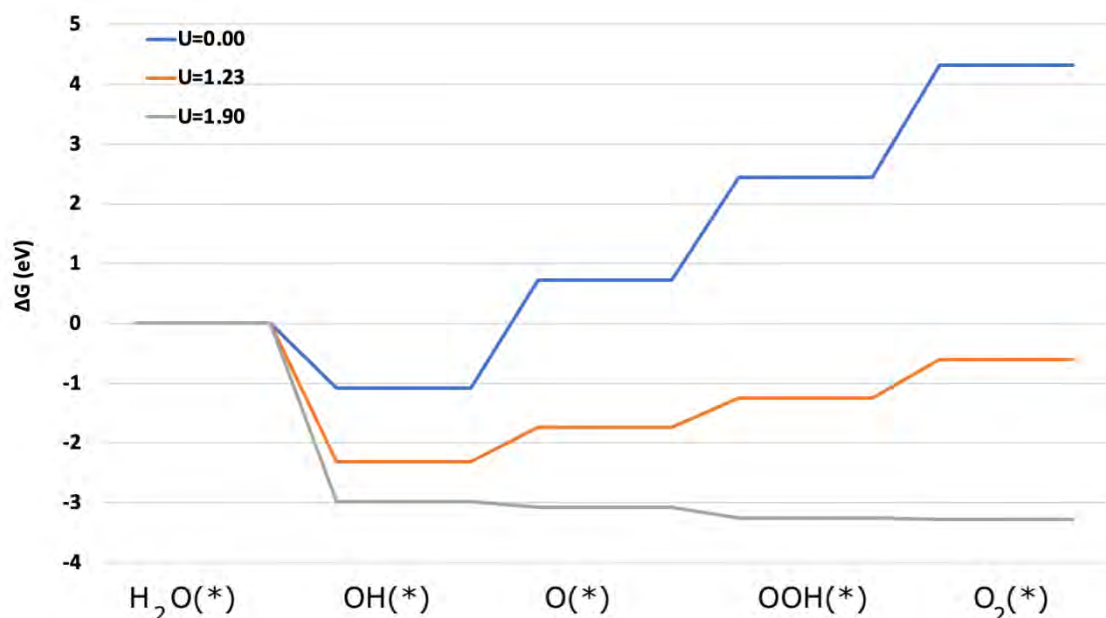
Esses resultados sugerem que o dopante platina intensifica significativamente a interação da superfície com os intermediários, mesmo sem participar diretamente da formação ou quebra de ligações nas etapas reacionais. A presença da platina parece modular a geometria e a distribuição eletrônica do anel vizinho ao anel principal, ajudando a acomodar deformações e a estabilizar intermediários reativos. Esse efeito indireto pode reduzir tensões locais, prevenir

rompimentos estruturais e, assim, potencialmente aumentar a eficiência catalítica, desde que as barreiras cinéticas não impeçam a progressão da reação. Em outras palavras, a platina pode atuar como um estabilizador estrutural, promovendo uma superfície mais resiliente e possivelmente capaz de suportar mais ciclos da OER.

A platina, por ser mais eletronegativa e ter orbitais d parcialmente preenchidos, pode polarizar os átomos de nitrogênio adjacentes e o carbono vizinho, aumentando a densidade eletrônica ao redor dos sítios ativos e, conseqüentemente, a afinidade com espécies oxigenadas. Essa redistribuição eletrônica pode ser quantificada por análises de cargas parciais (por exemplo, Mulliken ou Bader) ou mapeamentos da densidade de estados eletrônicos (DOS), que mostram acúmulo de densidade próximo ao dopante e ao sítio de adsorção (Chen et al., 2022). Apesar de essa intensificação ser benéfica para a ativação inicial da água, ela pode comprometer a liberação eficiente de produtos, especialmente se os intermediários ficarem excessivamente ancorados. Assim, embora a dopagem com platina potencialize a reatividade inicial da superfície, o equilíbrio entre adsorção forte o suficiente para ativação e fraca o bastante para liberação torna-se ainda mais crítico nesse sistema.

As variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada etapa elementar do mecanismo, foram calculadas considerando os valores de $U = 0$ V (condição padrão sem potencial aplicado), $U = 1,23$ V (potencial termodinâmico mínimo da OER), e $U = 1,90$ V (potencial simulado aplicado). O perfil de ΔG para cada uma das etapas da OER nas três condições é apresentado na Figura 17, evidenciando como a aplicação do potencial impacta a viabilidade energética de cada transformação ao longo do ciclo catalítico.

Figura 17 - ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopada com platina apresentando $U = 0,00$; 1,23 e 1,90 V. No gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.



Fonte: Elaboração própria

Quando o potencial aplicado é de 0 V, apesar de ter uma etapa (formação do OH^*) termicamente favorável e possuir o ΔG menor que zero, todas as outras etapas são termodinamicamente desfavoráveis, apresentando valores positivos de ΔG (perfil ascendente do gráfico), o que indica que exigem fornecimento de energia externa para ocorrer, o que inviabiliza a reação em condições padrão. Essa tendência reforça a necessidade da aplicação de um potencial eletroquímico externo para impulsionar a OER. Além disso, essas etapas ainda enfrentam barreiras cinéticas adicionais, o que pode tornar o processo ainda mais custoso do ponto de vista energético.

Quando se aplica $U = 1,23$ V, potencial mínimo previsto para a eletrólise da água, o perfil termodinâmico se torna globalmente mais favorável em comparação ao perfil quando $U = 0$ V. Mesmo com o potencial mínimo, a reação não ocorre de forma completamente espontânea no sistema dopado com platina, indicando a presença de etapas limitantes do ponto de vista energético, pois as

barreiras cinéticas permanecem relevantes. Essa situação é semelhante à observada no sistema puro, embora as diferenças de energia sejam mais pronunciadas aqui, devido à forte adsorção dos intermediários — como discutido anteriormente.

Para a superfície dopada com Pt , o valor de potencial aplicado que resulta em um perfil inteiramente exergônico ($\Delta G < 0$) ao longo de todas as etapas da OER, foi de $U = 1,90$ V, sugerindo que, sob essa condição, a reação se torna termodinamicamente viável em todas as suas etapas. Apesar disso, a inclinação suave do gráfico nesta condição sugere que as transformações entre os intermediários ocorrem de forma progressiva, o que pode favorecer a dinâmica do processo, mesmo em presença de intermediários fortemente adsorvidos.

De forma geral, o gráfico indica que o sistema dopado com platina apresenta um sobrepotencial teórico de aproximadamente $1,90 - 1,23 = 0,67$ V, valor inferior ao necessário no sistema puro ($\approx 1,14$ V), o que representa uma melhora significativa no desempenho catalítico em termos termodinâmicos. Essa redução de sobrepotencial, associada à robustez estrutural observada ao longo do ciclo catalítico, sugere que a dopagem com platina confere à superfície do $g - C_3N_4$ uma maior capacidade de ativação de espécies oxigenadas e aceleração das etapas limitantes da reação. Contudo, é importante observar que, mesmo com boa viabilidade termodinâmica a $1,90$ V, as barreiras cinéticas associadas à dessorção de espécies fortemente adsorvidas (como OOH^* e O_2^*) podem limitar a eficiência global do processo. Assim, estudos futuros que avaliem as barreiras de ativação (E_a) para cada etapa reacional são necessários para validar a performance catalítica completa do sistema dopado.

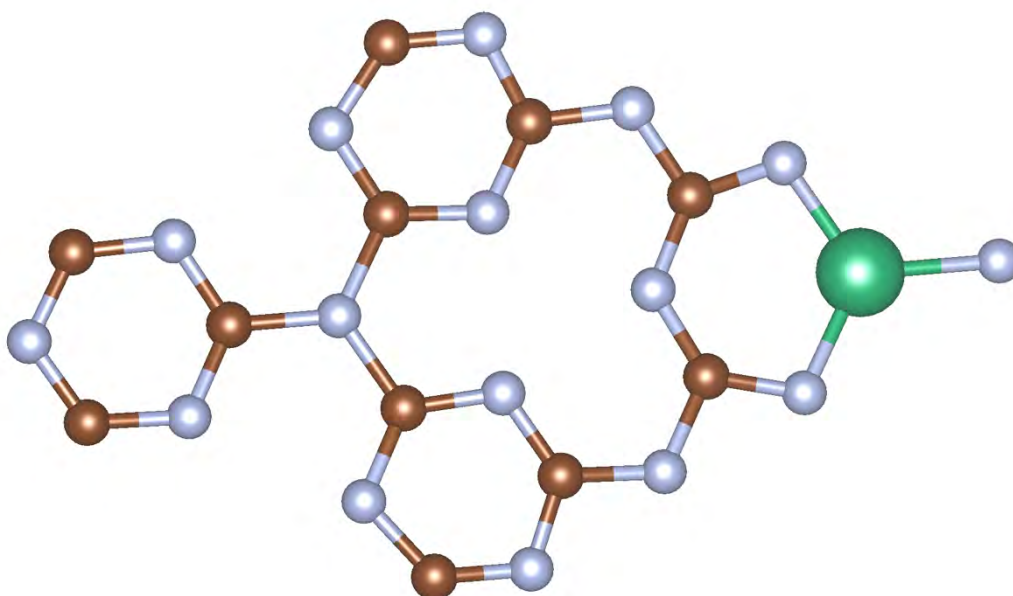
4.4 $g - C_3N_4$ dopado com Nióbio

Na superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio, um dos átomos de carbono do anel foi substituído por um átomo de nióbio, resultando em alterações estruturais e eletrônicas localizadas na rede. A partir dessa superfície funcionalizada, foram investigadas as mesmas cinco etapas termodinâmicas da reação de desprendimento do oxigênio (OER), previamente analisadas para o

sistema puro e para o sistema dopado com platina. Todas as estruturas intermediárias foram otimizadas individualmente, assegurando coerência metodológica e permitindo a comparação direta dos efeitos da dopagem com nióbio sobre a estabilidade dos intermediários, a geometria da superfície e a progressão do ciclo catalítico.

Como o nióbio é um metal de transição, a substituição também foi realizada em um átomo de carbono, de maneira semelhante ao que foi escolhido para a dopagem por platina. Na Figura 18, encontra-se a estrutura convergida.

Figura 18 –Sítio de dopagem. Um átomo de carbono substituído por um de nióbio. Os átomos marrons representam o carbono, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo verde representa o nióbio.



Fonte: Elaboração própria

No $g - C_3N_4$ prístino, o anel triazínico considerado apresenta distâncias de ligação uniformes de 1,327 Å entre o átomo de carbono e os nitrogênios laterais, enquanto as ligações $N - C$ nos vértices do anel também são de 1,327 Å. Os ângulos internos $N - C - N$ e o ângulo diedro $N - C - N - C$ são de

123,8°, mantendo o anel totalmente plano e a conjugação eletrônica característica da estrutura. Essa elevada simetria e coplanaridade estão diretamente associadas à estabilidade eletrônica e à eficiência de deslocalização dos elétrons π sobre a folha catalítica.

Com a dopagem do sítio de carbono por um átomo de nióbio, observa-se uma modificação estrutural localizada. A distância $Nb - O$ se alonga para 1,751 Å, enquanto a ligação $N - C$ adjacente ao anel dopado variam entre 1,306 e 1,338 Å. O ângulo $N - Nb - N$ no anel dopado diminui para 120,2°, e o ângulo $N - C - N$ aumenta para 130,7°. O ângulo diedro $N - P - N - C$ continua sendo 0°, indicando que não há torção do anel. Apesar dessas alterações locais, a geometria global do plano do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio permanece praticamente inalterada.

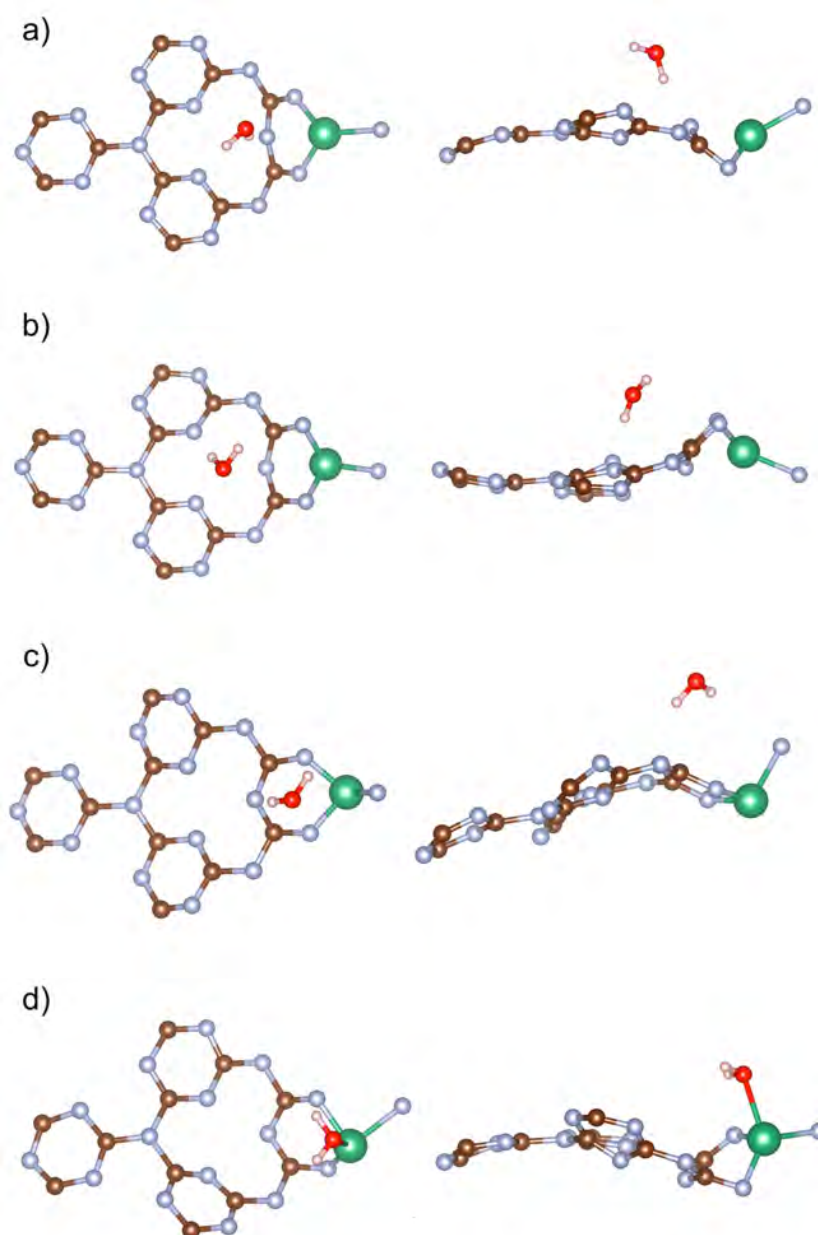
A partir dessa superfície funcionalizada otimizada, foram investigadas as mesmas cinco etapas termodinâmicas da reação de desprendimento do oxigênio (OER) previamente analisadas para o sistema puro, para o sistema dopado com platina. Todas as estruturas intermediárias foram otimizadas individualmente, assegurando coerência metodológica e permitindo a comparação direta dos efeitos da dopagem com nióbio, com a platina e com o catalisador puro sobre a estabilidade dos intermediários, a geometria da superfície e a progressão do ciclo catalítico.

4.4.1 Adsorção da água da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio

Durante a modelagem da etapa inicial da OER na superfície dopada com nióbio foram identificadas quatro possíveis geometrias de adsorção da molécula de água. Cada estrutura otimizada apresentou pequenas variações, tanto na orientação da molécula de água quanto no sítio de interação com a superfície. Em alguns casos, a aproximação ocorreu sobre o anel principal; em outros, sobre o anel funcionalizado pela dopagem com platina. Houve também diferenças quanto ao átomo que interage mais diretamente com a superfície, ora o hidrogênio, ora o oxigênio da molécula de H_2O .

Apesar dessas variações geométricas, apenas uma das configurações mostrou-se energeticamente mais estável, apresentando a menor energia total após a otimização. Por esse motivo, essa estrutura foi selecionada como referência para a continuidade da investigação das etapas subsequentes da reação. Na Figura 19 seguem as variações de adsorção exploradas.

Figura 19 - Representação das diferentes orientações de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio: (a) aproximação do H da água à um N do anel dopado, (b) aproximação do H da água ao anel principal, (c) aproximação do O da água ao anel dopado com Nb e (d) aproximação do O da água ao Nb . Os átomos marrons representam C , os átomos cinza representam N , o átomo vermelho O , o átomo verde representa Nb e o rosa H .



Fonte: Elaboração própria

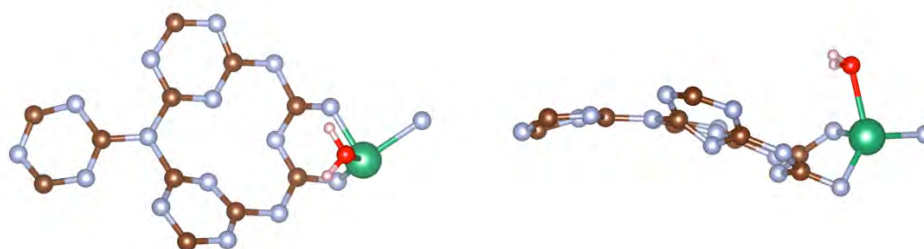
Foram avaliadas quatro configurações distintas de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio. Na estrutura (a), a molécula se orienta de modo que um dos hidrogênios interaja com um átomo de nitrogênio do anel dopado; na estrutura (b), o hidrogênio da água se aproxima do anel principal adjacente; na estrutura (c), o oxigênio da molécula interage com o anel dopado; e, na estrutura (d), o oxigênio se orienta diretamente em direção ao átomo de nióbio. As energias totais calculadas para cada configuração foram (a) $-8385,49$ eV, (b) $-8385,55$ eV, (c) $-8385,64$ eV e (d) $-8386,62$ eV. Observa-se que a estrutura (d) apresenta a menor energia total, sendo, portanto, a mais estável. A diferença entre as estruturas (a), (b) e (c) é de aproximadamente 1 eV em relação a estrutura (d). Essa configuração indica que o átomo de nióbio exerce forte influência atrativa sobre o oxigênio da molécula de água, atuando como o principal sítio ativo de adsorção. Ocorre uma forte interação entre o Nb e o oxigênio da molécula de água, direcionando a coordenação preferencial ao dopante. As demais orientações apresentam energias muito próximas entre si, o que sugere que a dopagem com nióbio mantém certa flexibilidade na acomodação da molécula sobre a superfície, mas com clara preferência pela interação $O - Nb$.

A dopagem com nióbio e platina afeta de maneiras distintas o comportamento de adsorção da água no $g - C_3N_4$ prístino. Enquanto a platina amplia o número de geometrias possíveis, mas mantém o anel principal como o sítio preferencial de adsorção, o nióbio promove a formação de um novo centro ativo, localizado diretamente sobre o átomo dopante. No sistema dopado com nióbio, a configuração mais estável corresponde à aproximação do oxigênio da molécula ao nióbio, com energia aproximadamente 1,1 eV inferior à segunda mais estável, evidenciando uma forte interação metal-oxigênio. Esse resultado contrasta com o observado para a platina, em que o anel principal permanece o local energeticamente mais favorável, e com o $g - C_3N_4$ prístino, onde apenas dois modos estáveis de adsorção foram identificados. Assim, o nióbio não apenas altera a distribuição eletrônica da superfície, mas também cria um sítio ativo mais eficaz para a ancoragem da molécula de água. Essa característica sugere maior potencial catalítico para a ativação e dissociação da molécula de

H_2O , já que a interação direta com o metal de transição tende a enfraquecer a ligação $O - H$, favorecendo as etapas iniciais da reação de evolução de oxigênio.

Na etapa de adsorção da molécula de água sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio, observou-se uma torção significativa da estrutura, com a folha catalítica se afastando do plano original. A molécula de água aproximou-se preferencialmente do átomo de nióbio, com o oxigênio da água orientado diretamente sobre ele. A interação entre o oxigênio da água e o nióbio resultou em uma distância de interação de 2,306 Å, sugerindo uma adsorção por quimissorção moderada. O ângulo $N - Nb - N$ foi de aproximadamente 93° , valor relativamente estreito, indicando uma reorganização local induzida pela presença do metal de transição. No anel funcionalizado, os ângulos $N - C - N$ variaram entre 119° e 125° , enquanto nos demais anéis da estrutura os ângulos oscilaram entre 116° e 125° , refletindo uma distribuição angular semelhante a distribuição do $g - C_3N_4$ prístino e do $g - C_3N_4$ dopado com platina. As distâncias de ligação entre os átomos da rede ficaram na faixa de 1,355 a 1,490 Å. Já as distâncias entre o nitrogênio central (que conecta três anéis triazínicos) e os carbonos adjacentes variaram entre 1,430 e 1,467 Å, valores que indicam certa preservação da conectividade estrutural, apesar da deformação local causada pela adsorção. Esses resultados sugerem que o nióbio promove um sítio ativo eletronicamente distinto e capaz de interagir de forma seletiva com moléculas polares, como a água, abrindo caminho para a sequência das etapas da OER. Na Figura 20 está a estrutura otimizada.

Figura 20 - Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com nióbio. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo verde representa o nióbio e o rosa o hidrogênio.



Estrutura de adsorção

Fonte: Elaboração própria

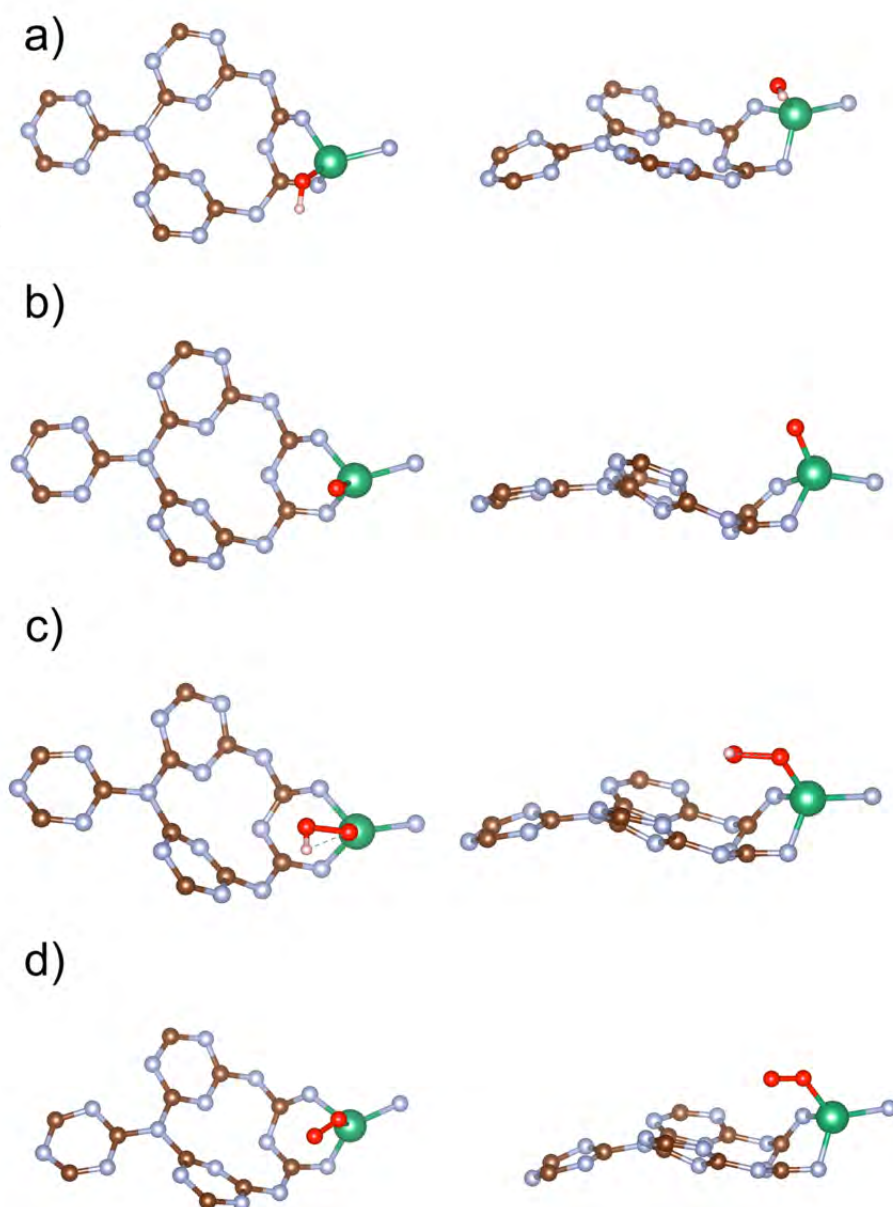
Avaliando a distância de interação entre o oxigênio da molécula de água e o átomo de nióbio na superfície dopada — 2,306 Å — observa-se que esse valor também se situa-se em uma zona de transição entre regimes de fisissorção e quimissorção, assim como ocorreu no $g - C_3N_4$ dopado com platina. A distância observada para o sistema Nb -dopado está abaixo da faixa clássica de fisissorção, mas ainda levemente acima do intervalo típico de quimissorção forte, sugerindo uma adsorção de caráter parcialmente químico, provavelmente envolvendo interação coordenada moderada entre os orbitais do nióbio e os pares eletrônicos do oxigênio da água. Esse tipo de adsorção intermediária é compatível com um primeiro estágio de ativação da molécula de água, no qual já ocorre uma aproximação significativa ao sítio ativo, embora a ligação química ainda não esteja plenamente formada (Campbell; Sellers, 2012). A presença do nióbio, elemento de transição com orbitais d disponíveis para coordenação, pode favorecer essa interação direcionada, criando um campo eletrônico local mais atrativo para espécies polares. Importante destacar que, mesmo com essa interação, a estrutura global do $g - C_3N_4$ manteve sua integridade, sem evidências de ruptura ou colapso estrutural, indicando uma boa resiliência da

superfície à adsorção. Para determinar com maior precisão o regime predominante de adsorção e o grau de ativação da molécula, será necessário considerar os dados de energia de adsorção associados a essa etapa, apresentados nas seções seguintes (Henkelman; Arnaldsson; Jónsson, 2006).

4.4.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio

Após a caracterização inicial da adsorção da molécula de água sobre a superfície dopada com nióbio, a análise foi estendida para abranger as demais etapas da reação de desprendimento do oxigênio (OER), seguindo o mesmo protocolo metodológico adotado nos sistemas anteriores. Foram realizadas otimizações geométricas para os intermediários adsorvidos em cada uma das dez etapas do ciclo reacional, permitindo avaliar de forma sistemática os efeitos estruturais e eletrônicos induzidos pela presença do dopante. Essa abordagem possibilita compreender como o átomo de nióbio influencia a dinâmica da superfície catalítica, tanto na estabilidade dos intermediários quanto na evolução das interações químicas ao longo da OER. A seguir, discute-se a progressão estrutural do sistema dopado com nióbio etapa por etapa, destacando os principais padrões de deformação, reorganização eletrônica e acomodação dos grupos funcionais formados. As geometrias otimizadas de cada estado intermediário estão ilustradas na Figura 21.

Figura 21 - Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com nióbio otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo verde representa o nióbio e o rosa o hidrogênio.



Fonte: Elaboração própria

Na Etapa 2, a torção geral da estrutura já presente na etapa anterior foi mantida. O grupo hidroxila resultante da dissociação da molécula de água passou a se ligar diretamente ao átomo de nióbio, com uma distância de interação $Nb - O$ de 1,918 Å — valor típico de quimissorção forte, indicando interação química bem estabelecida. Ocorreu uma leve tensão estrutural em torno do centro dopado: o ângulo $N - Nb - N$ diminuiu de 93 para 89°. Os ângulos $N - C - N$ do anel funcionalizado continuaram variando de 120° a 124°. Além disso, as distâncias de ligação entre o nitrogênio central — responsável por conectar os três anéis triazínicos — e os carbonos adjacentes aumentaram levemente, situando-se entre 1,469 e 1,522 Å. Os demais ângulos e distâncias de ligação na estrutura permaneceram praticamente inalterados, reforçando que as alterações estruturais seguem localizadas na vizinhança direta do dopante e do sítio reacional.

Na Etapa 3, o oxigênio continuou firmemente ligado ao átomo de nióbio, com distância de interação $Nb - O$ reduzida para 1,729 Å, o que indica um fortalecimento da interação entre o intermediário reacional e o centro ativo metálico. O ângulo $N - Nb - N$ apresentou nova redução, atingindo 81,8°, o que sugere um rearranjo local para uma acomodação angular mais pronunciada na região do dopante, possivelmente como resposta à dissociação do hidrogênio. Apesar dessa contração angular, os ângulos $N - C - N$ do anel funcionalizado se mantiveram semelhantes na faixa de 125°. Os demais ângulos e distâncias de ligação permaneceram estáveis, demonstrando que as alterações estruturais seguem concentradas ao redor do dopante e do anel principal, sem comprometer a estabilidade geral da superfície catalítica.

Na Etapa 4, a geometria da superfície manteve a torção observada nas etapas anteriores, sem alterações estruturais relevantes. A distância de interação entre o átomo de nióbio e o oxigênio apresentou um leve alongamento, atingindo 1,964 Å — valor que pode estar associado a um enfraquecimento progressivo da interação, favorecendo as etapas finais da OER. O ângulo $N - Nb - N$ apresentou um leve aumento, atingindo 89°, sinalizando um pequeno ajuste local na coordenação do dopante. Os demais parâmetros geométricos, incluindo ângulos e distâncias de ligação fora da região funcionalizada, permaneceram praticamente inalterados.

Na última Etapa, a geometria da superfície dopada com nióbio manteve-se estruturalmente estável, com alterações mínimas. A ligação entre o oxigênio e o átomo de nióbio permaneceu na faixa de 1,946 Å. O ângulo $N - Nb - N$ foi de 88°, mantendo-se dentro da faixa observada nas etapas anteriores. Os demais ângulos $N - C - N$, bem como as distâncias de ligação da rede, não apresentaram alterações significativas.

Ao longo do ciclo, a torção inicial induzida pela presença do átomo de nióbio e pela adsorção da molécula de água foi preservada sem grandes distorções adicionais. Os principais intermediários reacionais foram estabilizados com o oxigênio preferencialmente se ligando ao átomo de nióbio — interação que se mostrou consistente desde a dissociação inicial da água até a liberação do produto oxigenado final.

As variações observadas nos ângulos $N - Nb - N$ e $N - C - N$ estiveram concentradas na região funcionalizada, especialmente no anel que contém o átomo de nióbio, o que evidencia que as distorções estruturais foram localizadas e relacionadas diretamente à acomodação dos intermediários reacionais. Além disso, a manutenção da ligação $Nb - O$ ao longo de várias etapas, com valores entre 1,7 e 1,9 Å, indica uma interação forte o suficiente para estabilizar os intermediários, mas ainda passível de ser enfraquecida ao final do ciclo — como evidenciado pelo leve alongamento para 1,946 Å na Etapa 5. De modo geral, o $g - C_3N_4$ dopado com nióbio demonstrou boa estabilidade estrutural, seletividade na ativação de sítios específicos e potencial para atuar como catalisador eficiente, características promissoras para sua aplicação em sistemas eletrocatalíticos.

4.4.3 Avaliação da energia de adsorção da superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio

A energia de adsorção da molécula de água sobre a superfície de $g - C_3N_4$ dopada com nióbio foi calculada em $-8,73$ eV. Já os valores de E_{ads} dos principais intermediários da OER (OH^* , O^* , OOH^* e O_2^*) encontram-se

resumidos na Tabela 4, permitindo uma análise comparativa da estabilidade dessas espécies ao longo do ciclo catalítico.

Tabela 4 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com nióbio.

Intermediário	E_{ads} (eV)
OH^*	- 12,67
O^*	- 16,78
OOH^*	- 11,20
O_2^*	- 10,02

Fonte: Elaboração própria

As energias de adsorção calculadas para os principais intermediários da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio revelam um perfil energeticamente mais estável do que nos demais sistemas analisados. Todos os intermediários apresentaram valores significativamente negativos: $-12,67$ eV (OH^*), $-16,78$ eV (O^*), $-11,20$ eV (OOH^*) e $-10,02$ eV (O_2^*). Esses resultados indicam uma forte interação entre a superfície dopada e as espécies oxigenadas ao longo de todo o ciclo catalítico.

O intermediário O^* é o mais fortemente adsorvido ($-16,78$ eV), sugerindo uma ancoragem muito estável na superfície, possivelmente associada a uma forte transferência eletrônica entre o oxigênio e o nióbio. Essa estabilidade, no entanto, pode representar um gargalo catalítico, caso a conversão subsequente para OOH^* não ocorra de maneira eficiente. A formação e estabilização do intermediário OOH^* com $E_{ads} = -11,20$ eV demonstra que mesmo as espécies mais volumosas ainda mantêm alta afinidade pela superfície funcionalizada.

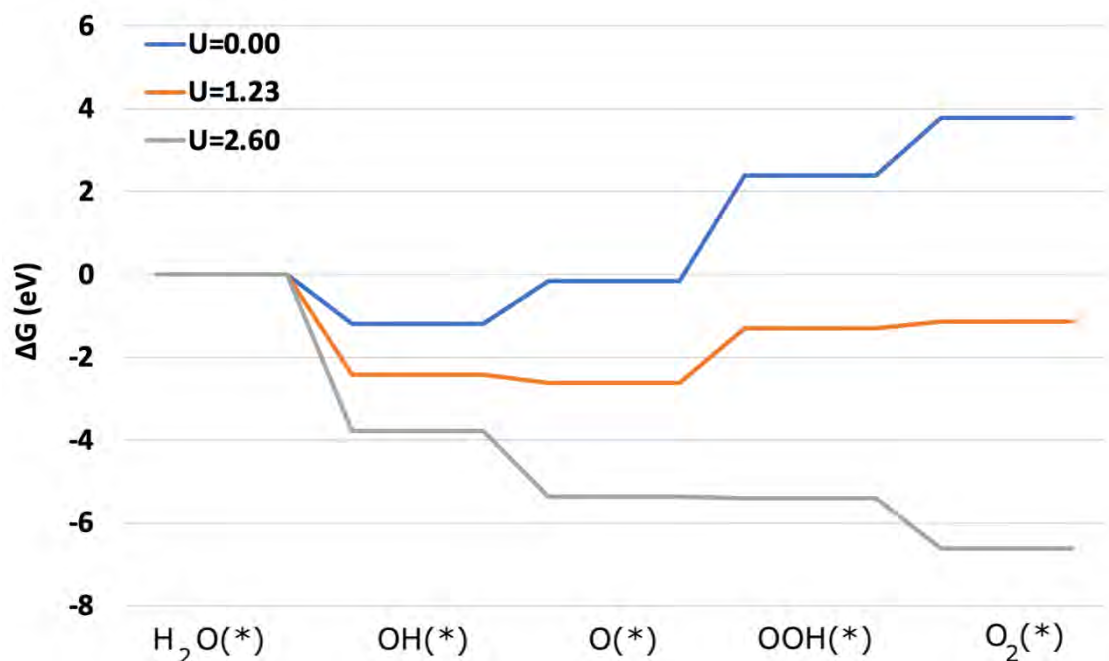
Comparando-se com o sistema de $g - C_3N_4$ prístino (cujos valores variavam de $-0,88$ eV a $-7,08$ eV) e com o sistema dopado com platina ($-6,69$ eV a $-13,09$ eV), observa-se que a dopagem com nióbio levou a um aumento geral na intensidade das interações. Esse comportamento pode ser atribuído à

natureza mais eletropositiva do nióbio em comparação com os outros centros catalíticos, o que favorece interações de caráter parcialmente covalente com os intermediários oxigenados.

Embora essa forte adsorção possa ser vantajosa para a ativação inicial das espécies reacionais, um excesso de estabilidade pode dificultar a liberação dos produtos finais, como o O_2 , e comprometer a renovação dos sítios ativos. No caso da superfície dopada com nióbio, observa-se que, apesar de todas as energias de adsorção serem relativamente elevadas, há uma redução progressiva desses valores ao longo do ciclo. Esse comportamento indica que o sistema, embora retenha fortemente os intermediários iniciais, tende a enfraquecer a interação conforme avança para as etapas finais, o que é compatível com a necessidade de liberar o oxigênio molecular adsorvido na superfície ao final da OER.

Dando continuidade à análise termodinâmica da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$, foram calculadas as variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada etapa elementar do mecanismo, em diferentes condições de potencial eletroquímico. Os cálculos consideraram os valores de $U = 0$ V (condição padrão sem potencial aplicado), $U = 1,23$ V (potencial termodinâmico mínimo da OER), e $U = 2,60$ V (potencial simulado aplicado). O perfil de ΔG para cada uma das etapas da OER nas três condições é apresentado na Figura 22, evidenciando como a aplicação do potencial impacta a viabilidade energética de cada transformação ao longo do ciclo catalítico.

Figura 22 - ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com nióbio apresentando $U = 0,00$; 1,23 e 2,60 V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.



Fonte: Elaboração própria

O gráfico revela que, na condição de $U = 0,00$ V, com exceção da etapa do OH^* , todas as etapas da OER são energeticamente desfavoráveis ($\Delta G > 0$). A etapa limitante, com maior ΔG , ocorre na conversão de O para OOH^* , que representa o passo de formação da ligação $O - O$, com uma diferença de energia de cerca de 2 eV. Isto sugere que, a reação requer aporte energético significativo para progredir. Com a aplicação do potencial termodinâmico mínimo da OER ($U = 1,23$ V), observa-se uma melhora substancial no perfil da reação: todas as etapas tornam-se exergônicas ($\Delta G < 0$), em especial a conversão de H_2O^* para OH^* e OH^* para O^* , indicando boa afinidade da superfície por essas espécies.

Contudo, a etapa $O^* \rightarrow OOH^*$ permanece como a etapa determinante, ainda apresentando uma barreira significativa, superior a 1 eV, mesmo sob essa condição de potencial mínimo termodinâmico. Isso indica que o sistema dopado com nióbio não atinge o regime isoenergético desejado em $U = 1,23$ V,

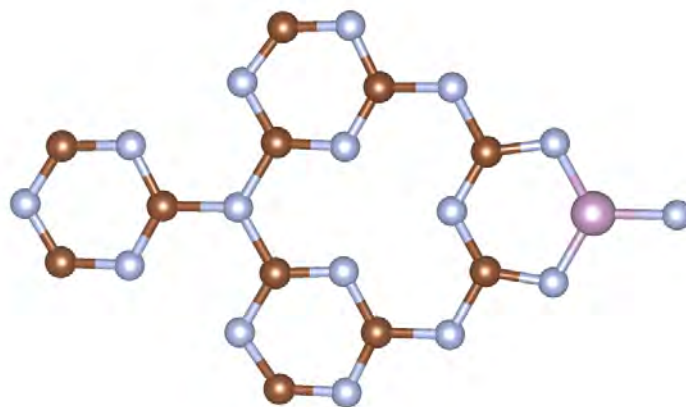
comportamento semelhante ao observado para o sistema puro e para o dopado com platina, embora apresente intermediários mais fortemente estabilizados ao longo do ciclo reacional.

Quando um potencial elevado ($U = 2,60$ V) é aplicado — o maior entre os três sistemas analisados —, todas as etapas se tornam exergônicas, com ΔG negativo ao longo de todo o caminho reacional. No entanto, vale observar que a necessidade de um potencial tão elevado pode estar relacionada ao excesso de estabilidade dos intermediários, especialmente O^* , como discutido anteriormente. Em outras palavras, a superfície dopada com nióbio prende os intermediários com força, e exige mais energia para liberar os produtos e regenerar os sítios catalíticos.

4.5 $g - C_3N_4$ dopado com Fósforo

Na superfície do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo, a substituição do dopante também foi realizada em um dos átomos de carbono do anel triazínico, o qual foi substituído por um átomo de fósforo, promovendo uma modificação local na estrutura do material. Como explicado acima, os dopantes não metálicos mais eletronegativos, como o fósforo, preferem substituir átomos de carbono. Pois, normalmente, a substituição por átomo de nitrogênio costuma exigir mais energia (Ling et al., 2025). Na Figura 23, encontra-se a estrutura convergida.

Figura 23 – A imagem apresenta o sítio de substituição da dopagem, no qual um átomo de carbono é substituído por um de fósforo. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios e o átomo roxo representa o fósforo.



Fonte: Elaboração própria

No $g - C_3N_4$ prístino, o anel triazínico considerado apresenta distâncias de ligação uniformes de 1,327 Å entre o átomo de carbono e os nitrogênios. Os ângulos internos $N - C - N$ e o ângulo diedro $N - C - N - C$ são de $123,8^\circ$, mantendo o anel totalmente plano e a conjugação eletrônica característica da estrutura. Essa elevada simetria e coplanaridade estão diretamente associadas à estabilidade eletrônica e à eficiência de deslocalização dos elétrons π sobre a folha catalítica.

Com a dopagem do sítio de carbono por um átomo de fósforo, observa-se uma modificação estrutural localizada. A distância $P - N$ se alonga para 1,549 Å, enquanto a ligação $N - C$ adjacente ao anel dopado diminui para 1,324 Å. O ângulo $N - P - N$ no anel dopado diminui para $121,1^\circ$, e o ângulo $N - C - N$ aumenta para $127,8^\circ$, enquanto o ângulo diedro $N - P - N - C$ é de 0° , indicando que não há torção do anel. Apesar dessas alterações locais, a geometria global do plano do $g - C_3N_4$ permanece praticamente inalterada.

Esses resultados indicam que a dopagem com fósforo provoca um alongamento das ligações e uma alteração angular local (abertura do ângulo do anel funcionalizado), mas sem ruptura do anel triazínico nem perda da

planaridade global da folha. Em outras palavras, a rede acomoda o dopante por meio de ajustes geométricos locais que preservam a integridade estrutural e a conjugação predominante, enquanto geram centros de polarização local que podem aumentar a afinidade por espécies polares (por exemplo, H_2O) nas etapas subsequentes da OER.

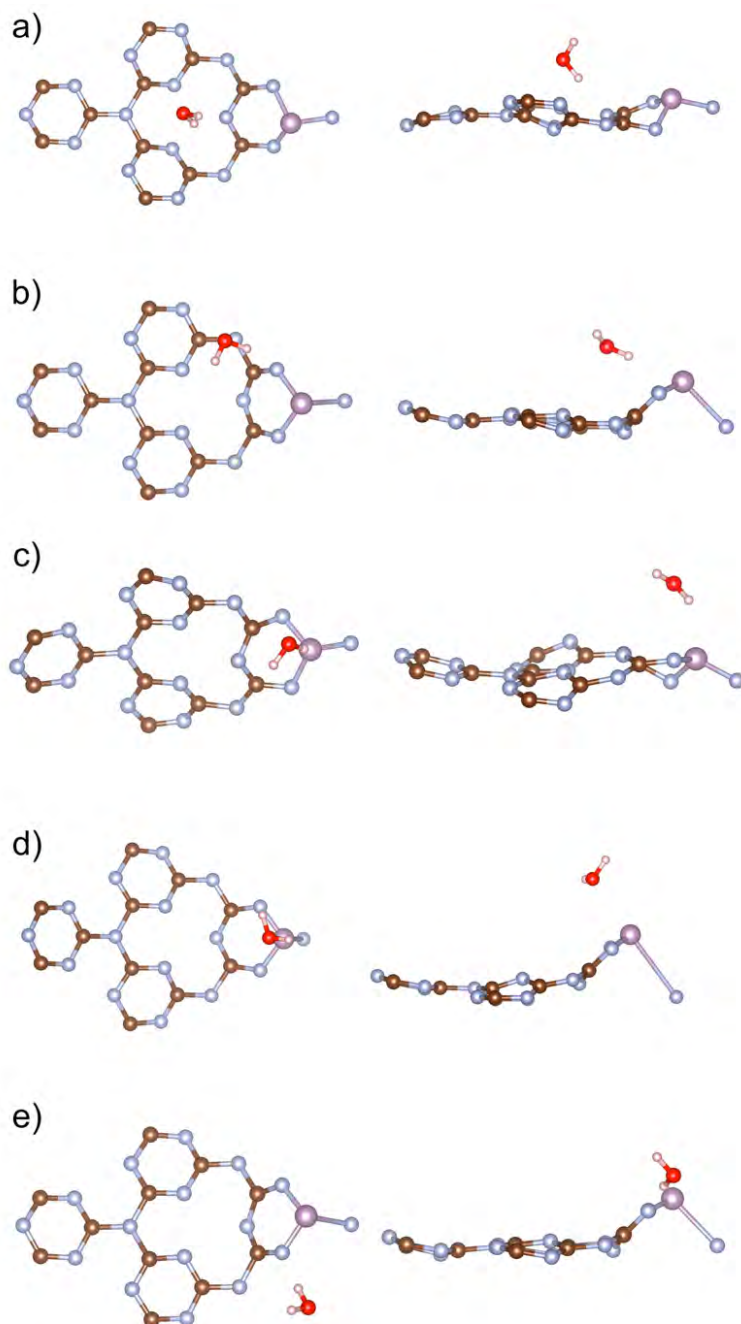
A partir dessa superfície funcionalizada otimizada, foram investigadas as mesmas cinco etapas termodinâmicas da reação de desprendimento do oxigênio (OER) previamente analisadas para o sistema puro, para o sistema dopado com nióbio e para o sistema dopado com fósforo. Todas as estruturas intermediárias foram otimizadas individualmente, assegurando coerência metodológica e permitindo a comparação direta dos efeitos da dopagem com nióbio, com a platina e com o catalisador puro sobre a estabilidade dos intermediários, a geometria da superfície e a progressão do ciclo catalítico.

4.5.1 Adsorção da água na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo

Durante a modelagem da etapa inicial da OER na superfície dopada com fósforo foram identificadas cinco possíveis geometrias de adsorção da molécula de água. Cada uma apresentou variações no sítio de aproximação e no átomo da molécula da água que interage diretamente com a superfície do catalisador, mas apenas a estrutura mais estável energeticamente — com menor energia total após otimização — foi selecionada para dar continuidade à investigação das etapas subsequentes da reação. Na Figura 24 seguem as variações de adsorção exploradas.

Figura 24 - Representação das diferentes orientações de adsorção da molécula de água sobre a superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo.

(a) aproximação da água no anel principal do $g - C_3N_4$, (b) aproximação do H da água ao anel funcionalizado com P , (c) aproximação do H da água diretamente ao P , (d) aproximação do O da água ao P e (e) aproximação do H da água a um N do anel funcionalizado. Os átomos marrons representam C , os átomos cinza N , o átomo vermelho O , o átomo roxo P e o rosa H .



Fonte: Elaboração própria

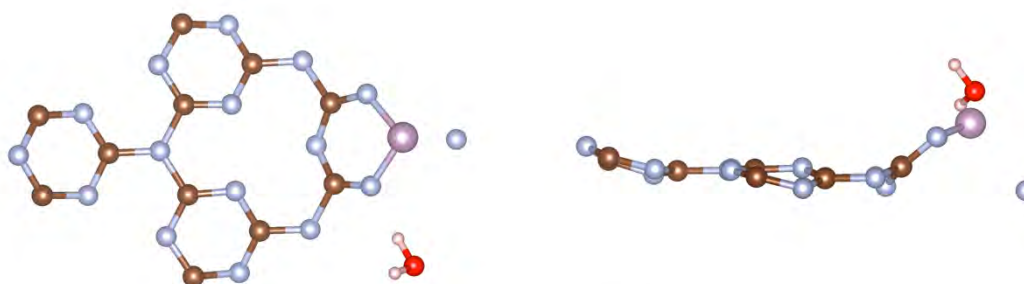
As configurações consideradas incluíram: (a) aproximação da água no anel principal da folha catalítica, (b) aproximação do hidrogênio da água em direção ao anel funcionalizado com o átomo de fósforo, (c) aproximação do hidrogênio da água diretamente sobre o fósforo, (d) aproximação do oxigênio da água ao átomo de fósforo e (e) aproximação do hidrogênio da água a um átomo de nitrogênio pertencente ao anel funcionalizado. As cinco configurações geométricas foram otimizadas e entre essas configurações, a estrutura (e) foi identificada como a mais estável energeticamente, sendo, portanto, a escolhida para dar continuidade às etapas subsequentes da reação. Tomando a que é a mais estável (estrutura e) como referência, as energias relativas obtidas para as estruturas foram: (a) +0,64 eV, (b) +0,17 eV, (c) +0,90 eV, (d) +0,28 eV e (e) 0 eV, com energia aproximadamente 0,28 eV inferior à segunda configuração mais estável (b).

Na estrutura otimizada, a molécula de água interage com a superfície pela aproximação de um dos hidrogênios em direção a um átomo de nitrogênio do anel funcionalizado com fósforo, com distância de interação $H - N$ igual a 1,950 Å. A distância é típica de uma ligação de hidrogênio moderada a forte. A ligação realizada permitiu a estabilização da molécula adsorvida sem promover ruptura imediata das ligações $O - H$, favorecendo a ativação inicial necessária à OER. O segundo hidrogênio da água encontra-se mais afastado da superfície, com distância $H - N$ de 3,373 Å, sugerindo que apenas uma extremidade da molécula participa efetivamente da interação.

As distâncias de ligação entre carbono e nitrogênio no anel funcionalizado variam entre 1,326 e 1,354 Å, enquanto nos demais anéis da estrutura os valores são ligeiramente maiores, de 1,334 a 1,470 Å, indicando uma leve redistribuição eletrônica em torno do sítio dopado. A distância $N - P$ encontrada ($\approx 1,65$ Å) é ligeiramente inferior à soma dos raios covalentes de N (0,71 Å) e P (1,07 Å), indicando que os átomos estão próximos o suficiente para estabelecer uma ligação covalente estável entre o fósforo e a rede nitrogenada. A geometria resultante apresenta apenas uma leve torção local, sem ruptura do anel triazínico, preservando a integridade estrutural do plano catalítico. Os ângulos principais do anel funcionalizado incluem $N - P - N = 103,7^\circ$, o diedro $C - N - P - N = 20,7^\circ$, os ângulos $C - N - C = 128^\circ$, enquanto os valores

variam entre 118° e 123° para os demais anéis. Esses resultados indicam que o fósforo foi eficientemente incorporado à rede, promovendo uma pequena distorção eletrônica e geométrica que potencializa a polarização local e, consequentemente, a adsorção da molécula de água. Na Figura 25 está a estrutura otimizada.

Figura 25 - Estruturas otimizadas em nível PBE para a adsorção da molécula de água na superfície do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo roxo representa o fósforo e o rosa o hidrogênio.



Estrutura de adsorção

Fonte: Elaboração própria

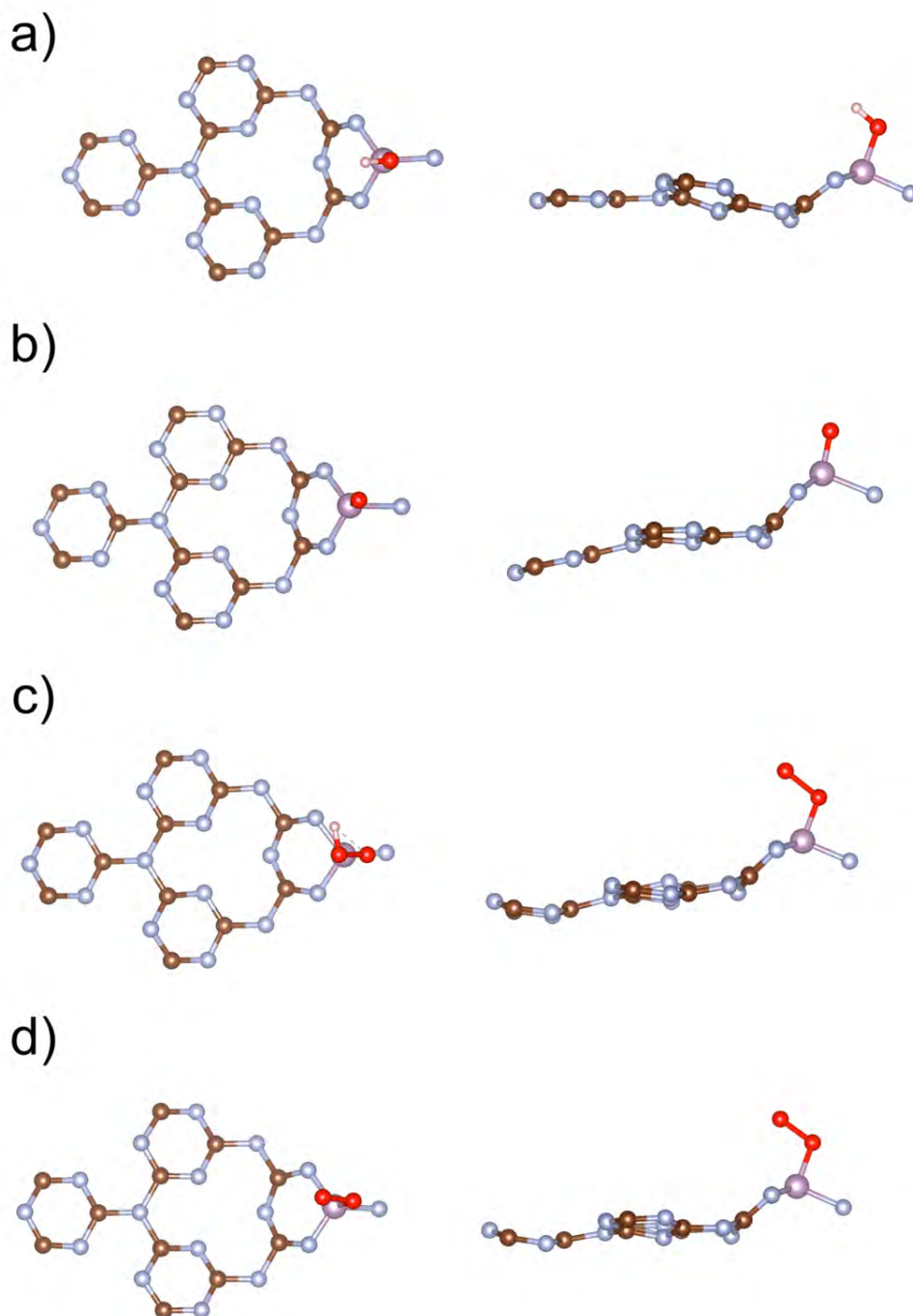
Comparando o sistema dopado com fósforo aos demais catalisadores estudados, observa-se que o comportamento de adsorção mantém semelhanças gerais com o $g - C_3N_4$ prístino e com as superfícies dopadas por platina, em que a molécula de água tende a se ancorar no anel principal ou em regiões vizinhas aos sítios dopantes. Contudo, o sistema dopado com fósforo apresenta interação mais direcionada e polarizada, refletida pela distância curta entre o H da água e o nitrogênio do anel funcionalizado ($1,950 \text{ \AA}$), inferior às observadas para a platina ($2,014 \text{ \AA}$), indicando uma interação mais intensa com o sítio ativo. Além disso, o fósforo, por ser um elemento não metálico e menos eletronegativo que

o nitrogênio, atua como doador de densidade eletrônica, o que favorece a transferência de carga da superfície para a molécula adsorvida, facilitando a ativação inicial da água. Diferentemente da platina e do e níbio, que induzem distorções mais localizadas no anel funcionalizado, o fósforo promove apenas uma leve torção (diedro de $20,7^\circ$), mantendo o anel pouco tensionado. Essa característica sugere que a dopagem com fósforo combina estabilidade estrutural com boa reatividade eletrônica, tornando a superfície dopada um sistema promissor para a etapa de ativação da água na reação de desprendimento de oxigênio.

4.5.2 Avaliação dos intermediários da reação da OER na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo

Dando continuidade à análise iniciada com a adsorção da água, foram modeladas as etapas subsequentes da OER na superfície dopada com fósforo. A investigação concentrou-se na evolução estrutural dos intermediários ao longo do ciclo reacional, permitindo observar como a presença do dopante influencia estabilidade e o comportamento da superfície frente aos diferentes estados adsorvidos. A seguir, são discutidas as principais características geométricas e interações observadas em cada etapa. Na Figura 26 são representadas as geometrias otimizadas de cada etapa.

Figura 26 - Estruturas do catalisador $g - C_3N_4$ dopado com fósforo otimizadas em nível PBE na a) Etapa 2, b) Etapa 3, c) Etapa 4 e d) Etapa 5. Todas as geometrias são apresentadas com uma vista superior e uma lateralizada. Os átomos marrons representam os carbonos, os átomos cinza representam os nitrogênios, o átomo vermelho o oxigênio, o átomo roxo representa o fósforo e o rosa o hidrogênio.



Na Etapa 2, observa-se uma torção na geometria do catalisador e no anel triazínico funcionalizado, acompanhada pela formação do intermediário OH^* . O grupo OH^* , proveniente da dissociação da molécula de água, se ligou ao átomo de fósforo, mantendo a distância $P - O$ em 1,600 Å. O ângulo $N - P - N$ apresentou um leve aumento, passando para 107,8°, enquanto o ângulo $N - C - N$ do anel funcionalizado manteve-se em torno de 128,3°. O ângulo diedro $C - N - P - N$ também variou pouco, atingindo 23,1°, o que indica estabilidade geométrica da região dopada. As distâncias de ligação $N - C$ dentro do anel funcionalizado permaneceram entre 1,332 e 1,352 Å, e nos demais anéis triazínicos variaram de 1,334 a 1,346 Å. Apenas as ligações $C - N$ adjacentes ao anel funcionalizado apresentaram leve alongamento, atingindo 1,478 Å, com os ângulos $N - C - N$ médios em torno de 124,4°.

Na Etapa 3, a geometria geral do sistema dopado com fósforo manteve-se semelhante à da etapa anterior, indicando estabilidade estrutural. O oxigênio proveniente do grupo OH^* ficou mais firmemente ligado ao átomo de fósforo, com a redução da distância $P - O$ para 1,477 Å, o que confirma a estabilidade da ancoragem. O ângulo $N - P - N$ diminuiu ligeiramente para 103,2°, sugerindo um leve fechamento do anel funcionalizado e uma reorganização da densidade eletrônica ao redor do fósforo após a estabilização do intermediário oxigenado. O ângulo $N - C - N$ aumentou levemente para 129,7° e as distâncias $N - C$ do anel funcionalizado se mantiveram na faixa de 1,308 a 1,351 Å, indicando que a rede se ajustou para redistribuir a carga e aliviar tensões locais. Nos demais anéis triazínicos, as variações foram sutis, com aumento leve das distâncias $C - N$ (1,340–1,479 Å) e dos ângulos $N - C - N$, que diminuíram levemente para 122°, evidenciando que a deformação permaneceu confinada à vizinhança do dopante.

De forma semelhante, na Etapa 3 dos sistemas dopados com nióbio e platina, a superfície catalítica também permaneceu estruturalmente estável em relação às etapas anteriores. No caso do nióbio, a distância de interação entre o oxigênio e o dopante manteve-se praticamente inalterada, evidenciando a persistência de uma interação forte e estável entre o oxigênio e o centro ativo. Para a platina, a estrutura da superfície também não apresentou variações significativas, mantendo-se praticamente inalterada.

Na Etapa 4, ocorreu a formação do intermediário OOH^* , com a distância entre o oxigênio e o fósforo aumentada em 1,626 Å, distância $O - O$ igual a 1,483 Å e a ligação $O - H$ estável em 0,983 Å, indicando que o intermediário continuou fortemente adsorvido. A torção geral da geometria manteve-se semelhante à etapa anterior, refletindo a estabilidade da superfície. No anel funcionalizado, o ângulo $N - P - N$ aumentou levemente para 108,35°, enquanto os ângulos $N - C - N$ diminuíram levemente e permaneceram em torno de 128° e o ângulo de diedro $C - N - P - N$ ficou em 114,7°, sugerindo ajustes mínimos para acomodar o intermediário. As distâncias $N - C$ no anel funcionalizado aumentaram levemente entre 1,333 e 1,352 Å, e nos demais anéis, incluindo as ligações $C - N$ adjacentes ao anel funcionalizado, houve pequenas reduções, mantendo-se entre 1,333 e 1,460 Å. Os ângulos $N - C - N$ nos demais anéis continuaram na faixa de 121° a 125°.

De forma comparativa, na Etapa 4, os três sistemas dopados — fósforo, platina e nióbio — demonstraram alta estabilidade estrutural. Em todos os casos, não foram encontradas alterações relevantes na torção da folha pela remoção do átomo de hidrogênio.

Na Etapa 5, o hidrogênio presente anteriormente no intermediário OOH^* foi removido e o intermediário O_2^* foi formado. O intermediário continuou ligado ao fósforo. A distância $P - O$ praticamente se manteve inalterada em 1,634 Å, e a ligação $O - O$ também se manteve constante em 1,400 Å. A torção geral da geometria manteve-se muito semelhante à da Etapa 4, demonstrando estabilidade estrutural contínua. No anel funcionalizado, o ângulo $N - P - N$ aumentou levemente para 109,2°, os ângulos $N - C - N$ aumentaram e se mantiveram em torno de 128° e o ângulo $C - N - P - N$ manteve-se próximo de 115°. As distâncias $N - C$ no anel funcionalizado variaram minimamente entre 1,325 e 1,348 Å, enquanto nos demais anéis e nas ligações $C - N$ adjacentes ao anel funcionalizado as alterações foram insignificantes, situando-se entre 1,333 e 1,476 Å. Os ângulos $N - C - N$ nos demais anéis mantiveram-se na faixa de 119° a 125°.

A análise estrutural das cinco etapas da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopada com fósforo também indicou uma geometria catalítica estável e resiliente. Ao longo do ciclo, a torção inicial do anel funcionalizado causada pela presença do átomo de fósforo e pela adsorção da molécula de água foi preservada, sem alterações estruturais significativas. O oxigênio do grupo OH^* permaneceu firmemente ligado ao fósforo em todas as etapas. Sua distância de interação variou de forma sutil, ajustando de 1,600 Å para 1,484 Å e 1,477 Å nas etapas intermediárias. Essas mudanças ocorreram sem comprometer a integridade global da estrutura. As variações observadas nos ângulos $N - P - N$, $N - C - N$ e $C - N - P - N$ foram localizadas no anel funcionalizado, refletindo ajustes pontuais para acomodar intermediários reativos como OH^* , OOH^* e O_2^* , sem induzir deformações significativas nos demais anéis triazínicos. As distâncias $N - C$ no anel funcionalizado e nos demais anéis permaneceram praticamente constantes, evidenciando a estabilidade da rede frente à progressão da reação. Mesmo com a chegada da segunda molécula de água e a formação do grupo OOH^* , a superfície se adaptou de forma eficiente, mantendo a ligação $P - O$ e acomodando o hidrogênio em novos sítios ativos

4.5.3 Avaliação da energia de adsorção na superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo

A energia de adsorção da molécula de água sobre a superfície de $g - C_3N_4$ dopada com fósforo foi calculada em $-4,20$ eV. Já os valores de E_{ads} dos principais intermediários da OER (OH^* , O^* , OOH^* , O_2^* e H_2O^*) encontram-se resumidos na Tabela 5, permitindo uma análise comparativa da estabilidade dessas espécies ao longo do ciclo catalítico.

Tabela 5 – Energias de adsorção para os intermediários na superfície do catalisador dopado com fósforo.

Intermediário	E_{ads} (eV)
OH^*	- 8,36
O^*	- 12,38
OOH^*	- 6,90
O_2^*	- 5,28

Fonte: Elaboração própria

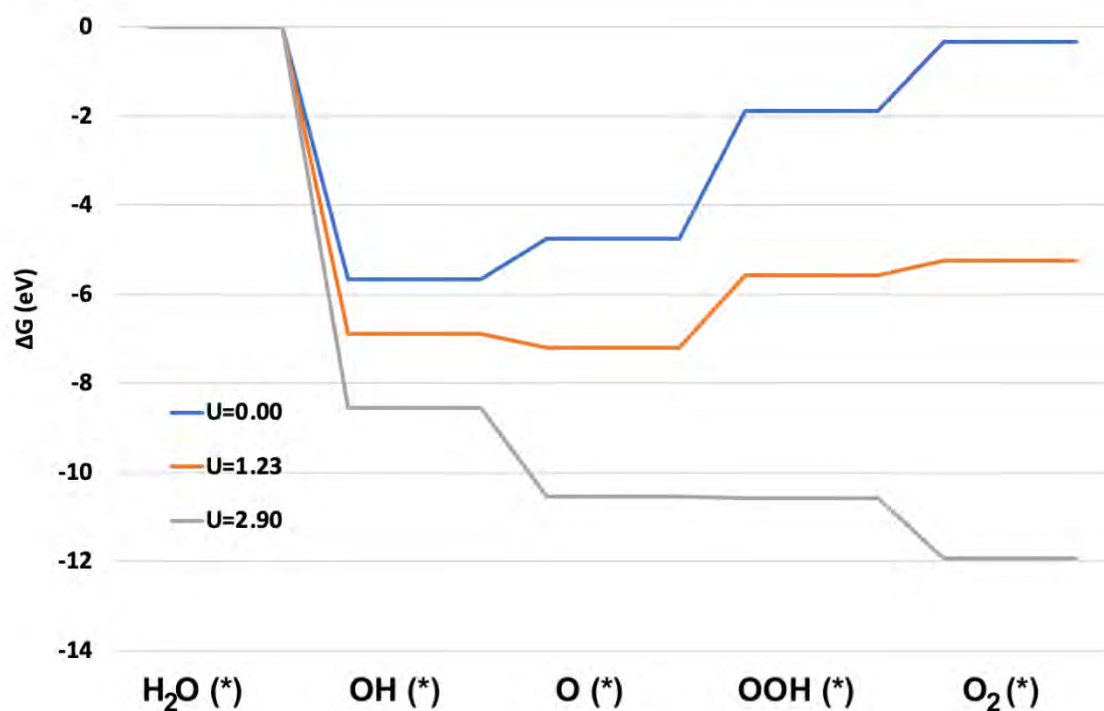
As energias de adsorção calculadas para os principais intermediários da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo revelam um perfil fortemente dependente da natureza da espécie adsorvida, refletindo a influência direta do dopante sobre a reatividade do material. O intermediário O^* apresentou a adsorção mais intensa ($-12,38$ eV), indicando elevada afinidade da superfície por espécies oxigenadas e evidenciando forte interação entre o oxigênio e o sítio ativo dopado. Essa alta energia de ligação sugere uma fixação estável do oxigênio atômico, o que é vantajoso para a ativação da molécula de água, mas pode também gerar bloqueio parcial dos sítios catalíticos caso a conversão subsequente para OOH^* não ocorra de forma eficiente. O intermediário OH^* , com $E_{ads} = -8,36$ eV, apresentou adsorção consideravelmente forte, compatível com um estado de ativação inicial robusto, enquanto o intermediário OOH^* mostrou uma energia menor ($-6,90$ eV), sugerindo uma ligação mais fraca com a superfície em comparação aos intermediários O^* e OH^* . Esse comportamento indica que, embora o dopante estabilize fortemente os primeiros intermediários da sequência reacional, a estabilização do OOH^* é mais moderada, o que é uma condição favorável para o avanço da reação e para a formação do produto molecular. Por fim, o intermediário O_2^* apresentou a adsorção menos intensa ($-5,28$ eV), comportamento que favorece a liberação do O_2 e o fechamento do ciclo catalítico. De modo geral, os resultados indicam que a dopagem com fósforo promove uma forte interação nos estágios iniciais (OH^* e O^*) e uma liberação facilitada das espécies mais oxigenadas (OOH^* e O_2^*), configurando um perfil de

adsorção balanceado entre estabilidade e dessorção — requisito essencial para uma boa eficiência catalítica na OER.

É possível observar que há uma tendência clara de redução da energia de adsorção ao longo do ciclo, após a formação o intermediário O^* , o que está alinhado com a necessidade de liberação do oxigênio molecular nas etapas finais.

Dando continuidade à análise termodinâmica da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo, foram calculadas as variações da energia livre de Gibbs (ΔG) para cada etapa elementar do mecanismo, em diferentes condições de potencial eletroquímico. Os cálculos consideraram os valores de $U = 0$ V (condição padrão sem potencial aplicado), $U = 1,23$ V (potencial termodinâmico mínimo da OER) e $U = 2,90$ V (potencial simulado aplicado). Essa abordagem permite identificar as etapas mais energeticamente desfavoráveis sob cada condição, estimar o sobrepotencial teórico do sistema e avaliar a eficiência catalítica em diferentes regimes operacionais. O perfil de ΔG para cada uma das etapas da OER nas três condições é apresentado na Figura 27, evidenciando como a aplicação de potencial modifica a viabilidade energética de cada transformação ao longo do ciclo catalítico.

Figura 27 - ΔG (eV) calculado para a superfície do $g - C_3N_4$ dopada com fósforo, apresentando $U = 0,00$; 1,23 e 2,90 V. Para montar o gráfico foram considerados os intermediários mais estáveis encontrados para cada etapa reacional.



Fonte: Elaboração própria

Quando o potencial aplicado é de 0 V, todas as etapas da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo apresentam valores negativos de ΔG , o que indica que, do ponto de vista termodinâmico, as transformações são espontâneas em condições padrão. No entanto, observa-se um perfil crescente de energia livre ao longo do ciclo reacional: os valores de ΔG tornam-se progressivamente menos negativos do intermediário OH^* até O_2^* . Esse comportamento sugere que, embora a formação inicial de OH^* ocorra de maneira energeticamente favorável, as etapas subsequentes, especialmente a oxidação de O^* para OOH^* e a formação do O_2 , tornam-se menos espontâneas, exigindo gradualmente maior aporte energético para prosseguir. Esse aumento contínuo no ΔG reflete a forte estabilização dos intermediários iniciais (OH^* e O^*).

proporcionada pelo dopante fósforo, que fortalece a interação oxigênio–superfície, mas, ao mesmo tempo, dificulta a liberação das espécies oxigenadas finais. Assim, o fósforo melhora a adsorção e ativação da água, mas promove um perfil energético ascendente, o que pode indicar a etapa de formação do OOH^* como termodinamicamente mais limitante sob condição de 0 V.

No caso do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo, também é observado que, sob $U = 1,23$ V, nenhuma das etapas se aproximam da condição esperada ao aplicar o mínimo potencial termodinâmico, com valores de ΔG significativamente distantes da linha de referência. No geral, o perfil da reação mantém-se ascendente ao longo dos intermediários e apenas na transição da etapa do intermediário OH^* para o O^* que a curva é decrescente. Isso indica que, embora o fósforo altere a distribuição eletrônica da superfície e favoreça a estabilização das primeiras espécies adsorvidas, o sistema ainda não atinge a condição em que todas as etapas se tornam favoráveis sob o potencial aplicado. Mesmo em $U = 1,23$ V, algumas transições permanecem energeticamente desfavoráveis, indicando etapas limitantes remanescentes que contribuem para o sobrepotencial do catalisador.

Por fim, quando o potencial aplicado é de 2,90 V — correspondente a um sobrepotencial aproximado de 1,67 V —, todas as etapas da OER sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado com fósforo tornam-se exergônicas em relação à etapa anterior, apresentando valores negativos de ΔG ao longo de todo o percurso reacional. Nessa condição, a reação passa a ser termicamente favorável em todas as etapas, indicando que o potencial aplicado é suficiente para superar as limitações observadas nas condições anteriores. No entanto, é importante destacar que as barreiras cinéticas associadas à reorganização estrutural dos intermediários e à formação das ligações $O - O$ podem ainda limitar a eficiência global do sistema.

A comparação entre os diferentes sistemas revela que o $g - C_3N_4$ dopado com fósforo apresenta o maior sobrepotencial teórico (1,67 V) dentre os catalisadores avaliados, superando os valores obtidos para o $g - C_3N_4$ prístino (1,14 V), o $g - C_3N_4$ dopado com nióbio (1,37 V) e, especialmente, o $g - C_3N_4$

dopado com platina (0,64 V). Esse resultado indica que, embora o fósforo introduza centros de polarização eletrônica capazes de favorecer a adsorção e ativação inicial da molécula de água, sua contribuição não é suficiente para reduzir o custo energético global da OER. O alto sobrepotencial necessário sugere que a dopagem com *P* fortalece consideravelmente a ligação com os intermediários oxigenados (OH^* e O^*), dificultando a conversão e a liberação das espécies subsequentes (OOH^* e O_2). Assim, o fósforo atua mais como um promotor de adsorção do que como um facilitador da reação global, levando a uma superestabilização dos intermediários iniciais e a uma maior exigência energética para completar o ciclo catalítico. Em síntese, embora o fósforo melhore a interação superficial e preserve a estabilidade estrutural da folha, ele não se mostra eficiente para reduzir o sobrepotencial da OER, diferentemente dos dopantes metálicos platina e nióbio, que favorecem um balanço mais adequado entre adsorção e dessorção.

Para aprofundar a interpretação e compreender de que forma cada dopante altera especificamente as etapas elementares da OER, a Tabela 6 apresenta os valores de ΔG associados a cada etapa do mecanismo (ΔG_1 a ΔG_4). Esses dados permitem identificar quais passos se tornam mais ou menos favorecidos em cada superfície, revelando como a dopagem modifica o perfil termodinâmico do ciclo reacional.

Tabela 6 - Valores das energias livres de Gibbs dos intermediários das quatro etapas elementares da reação de evolução do oxigênio (OER) sobre as superfícies do $g - C_3N_4$ prístino e dopado com fósforo, nióbio e platina, avaliadas sob diferentes potenciais aplicados (U). Cada termo ΔG_i representa a energia da etapa correspondente: ΔG_1 – conversão de $H_2O \rightarrow OH^*$; ΔG_2 – conversão de $OH^* \rightarrow O^*$; ΔG_3 – conversão de $O^* \rightarrow OOH^*$; ΔG_4 – conversão de $OOH^* \rightarrow O_2^*$.

Superfície			
$g - C_3N_4$			
	$U = 0$	$U = 1,23$	$U = 2,37$
ΔG_1	- 0,15	- 1,38	- 2,53
ΔG_2	1,47	0,24	- 0,89
ΔG_3	2,36	1,13	- 0,006
ΔG_4	1,34	0,11	- 1,03
$g - C_3N_4$ dopado com P			
	$U = 0$	$U = 1,23$	$U = 2,90$
ΔG_1	- 5,65	- 6,88	- 8,56
ΔG_2	0,91	- 0,32	- 1,98
ΔG_3	2,86	1,63	- 0,04
ΔG_4	1,55	0,32	- 1,34
$g - C_3N_4$ dopado com Nb			
	$U = 0$	$U = 1,23$	$U = 2,60$
ΔG_1	- 1,18	- 2,41	- 3,78
ΔG_2	1,02	- 0,21	- 1,58
ΔG_3	2,55	1,32	- 0,05
ΔG_4	1,39	0,16	- 1,21
$g - C_3N_4$ dopado com Pt			
	$U = 0$	$U = 1,23$	$U = 1,87$
ΔG_1	- 1,07	- 2,31	- 2,95
ΔG_2	1,8	0,57	- 0,07
ΔG_3	1,72	0,49	- 0,15
ΔG_4	1,87	0,64	- 0,0006

Fonte: Elaboração própria

A análise comparativa dos valores de ΔG mostrados nos gráficos e na Tabela 6 evidencia que a dopagem modifica significativamente o perfil termodinâmico da OER no $g - C_3N_4$. No material puro, o primeiro passo ($H_2O \rightarrow OH^*$) apresenta $\Delta G_1 = -0,15$ eV em $U = 0$, indicando uma ativação inicial pouco favorável. Em $U = 1,23$ V, o perfil energético do $g - C_3N_4$ prístino continua apresentando etapas próximas da neutralidade, como $OOH^* \rightarrow O_2^*$ com $\Delta G_4 = 0,11$. Isso indica que, mesmo no potencial termodinâmico mínimo, a superfície ainda não consegue tornar todos os passos espontâneos, revelando que a etapa limitante permanece energeticamente elevada ($\Delta G_3 = 1,13$ eV). Essa persistência de barreiras positivas explica o sobrepotencial relativamente alto exigido pelo material. Com a dopagem, porém, observa-se um ganho termodinâmico imediato: em todos os casos, o módulo de ΔG_1 aumenta de forma expressiva ($Pt = -1,07$ eV; $Nb = -1,18$ eV; $P = -5,65$ eV), tornando a formação de OH^* significativamente mais exergônica e, portanto, mais favorecida. Entre os dopantes, a platina proporciona o perfil mais equilibrado, pois além de intensificar a exergonicidade inicial, mantém baixos os das etapas subsequentes em $U = 1,23$ V ($\Delta G_2 = 0,57$; $\Delta G_3 = 0,49$; $\Delta G_4 = 0,64$ eV), permitindo que o ciclo completo se torne termodinamicamente viável já a potenciais moderados. O nióbio também gera forte estabilização dos intermediários, mas de forma menos homogênea. Embora aumente a exergonicidade do passo inicial, o nióbio sobreestabiliza o intermediário O^* . Deste modo, etapas posteriores só se tornam suficientemente exergônicas a potenciais elevados, condizendo com o maior sobrepotencial. O fósforo, por sua vez, apresenta o maior ganho exergônico em ΔG_1 , mas provoca um perfil bastante assimétrico, em que a etapa inicial se torna excessivamente favorecida enquanto as demais exibem módulos baixos apenas a potenciais muito altos, resultando no maior sobrepotencial global entre os sistemas dopados.

5. Conclusão

Este trabalho de pesquisa investigou, por meio de modelagem computacional baseada na DFT, a viabilidade e o desempenho catalítico da OER na superfície da folha de $g - C_3N_4$ pura e funcionalizada com Platina, Nióbio e Fósforo. O $g - C_3N_4$ surge como um material promissor para a eletrólise da água, devido à sua estrutura bidimensional, estabilidade térmica e abundância de sítios ativos. A metodologia empregou o funcional GGA-PBE e o CHE para calcular as energias de adsorção dos intermediários reacionais (OH^* , O^* , OOH^* e O_2^*) e determinar os perfis de energia livre de Gibbs. O desempenho eletrocatalítico na OER foi significativamente modulado pela engenharia de dopagem, demonstrando um escalonamento de eficiência em relação à folha de $g - C_3N_4$ prístino. O catalisador $g - C_3N_4$ prístino é estruturalmente estável e adsorve a água de forma moderada (ligação de hidrogênio), resultando em um sobrepotencial teórico de 1,14 V. A dopagem com platina emergiu como a estratégia de maior sucesso, reduzindo o sobrepotencial para apenas 0,67 V, o que o torna o sistema potencialmente mais eficiente. Essa melhoria deve-se à platina intensificar a adsorção dos intermediários oxigenados (O^* , com -13,09 eV), mas mantendo o perfil energético equilibrado para que todas as etapas se tornem exergônicas a um potencial de 1,90 V. Em contraste, o nióbio, embora promovendo a adsorção mais forte entre todos os sistemas (O^* , com -16,78 eV), sobreestabilizou os intermediários, especialmente o O^* , o que elevou o sobrepotencial teórico para 1,37 V e exigiu um potencial de 2,60 V para completar o ciclo catalítico. Por fim, a dopagem com fósforo, apesar de também gerar forte interação (O^* , com -12,38 eV), resultou no maior sobrepotencial teórico entre todos os catalisadores, de aproximadamente 1,67 V, exigindo o potencial mais alto (2,90 V) para tornar a reação totalmente favorável, indicando que o fósforo atua mais como um promotor de adsorção inicial do que como um facilitador da reação global. A platina foi, portanto, a única dopagem capaz de reduzir o sobrepotencial de forma eficaz, enquanto o nióbio e o fósforo comprometeram a liberação eficiente devido à sobreestabilização de intermediários.

6. Perspectivas Futuras

Como perspectiva para trabalhos futuros, destaca-se a investigação do papel de diferentes dopantes metálicos e não metálicos na modulação dos sítios ativos do $g - C_3N_4$. Em particular, o nióbio, devido ao seu caráter de ácido de Lewis, tende a interagir preferencialmente com espécies ricas em densidade eletrônica, como intermediários oxigenados, podendo influenciar etapas específicas da reação. Nesse contexto, a avaliação de outros metais de transição, como o níquel, bem como de dopantes como enxofre e oxigênio, mostra-se promissora para compreender como diferentes naturezas eletrônicas afetam a adsorção, a transferência de carga e o sobrepotencial.

O nióbio, potencialmente, pode apresentar caráter *open shell*, contudo, ao ser dopado na superfície do $g - C_3N_4$ ele se encontra fortemente coordenado por nitrogênios, o que promove transferência de carga e tende a suprimir momentos magnéticos locais. Assim, os cálculos não spin-polarizados fornecem uma descrição adequada para as tendências energéticas analisadas. Ainda assim, cálculos spin-polarizados poderiam ser explorados em trabalhos futuros para confirmar quantitativamente a ausência de magnetização residual.

Também pode ser realizada a análise de cargas (Bader e Mulliken), que podem fornecer uma descrição mais refinada da estrutura eletrônica e dos mecanismos catalíticos envolvidos na eletrocatalise da água.

Outro ponto interessante seria a investigação da possível formação de espécies oxigênio do tipo epóxido sobre a superfície do $g - C_3N_4$ dopado, bem como a caracterização do estado de transição associado à reorganização eletrônica do oxigênio adsorvido, envolvendo a migração da ligação de caráter predominantemente σ para um caráter π . A comparação da estabilidade termodinâmica dessa espécie em relação ao oxigênio adsorvido em configuração σ convencional pode fornecer novos *insights* sobre rotas alternativas de ativação do oxigênio e sobre o papel da hibridização eletrônica na modulação do sobrepotencial da reação.

Embora neste estudo tenha sido considerado apenas um sítio substitucional para cada dopante (Pt, Nb e P), o $g - C_3N_4$ possui outros sítios não equivalentes. Pequenas variações locais na coordenação ou na distribuição

eletrônica podem afetar a carga do dopante e a afinidade pelos intermediários oxigenados, influenciando o desempenho catalítico. Portanto, avaliações futuras envolvendo outros sítios substitucionais e diferentes configurações locais poderiam fornecer uma visão mais abrangente da reatividade e otimizar o desenho de superfícies dopadas.

7. Referências bibliográficas

ABE, Isao. **PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEN**. volume 1 ed. [S.l.]: Energy Carriers And Conversion Systems With Emphasis On Hydrogen, 2017.

ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim; NATERER, Greg F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 11, p. 1449–1473, 1 set. 2016.

AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, 1 mar. 2022.

ALEX BÖSER. **Hydrogen and the Chemical Industry**. Disponível em: <https://www.5-ht.com/en/media/blog/hydrogen-report-chemical-industry-2025?utm_source=chatgpt.com>. Acesso em: 6 set. 2025.

ALMEIDA, Anderson Soares de *et al.* Hidrogênio, o combustível do futuro. **Diversitas Journal**, v. 4, n. 2, p. 356–366, 2 jun. 2019.

ANANTHARAJ, S. *et al.* Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 4, p. 744–771, 2018.

ANWAR, Shams *et al.* Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 63, p. 32284–32317, 2021.

APPEL, Aaron M.; HELM, Monte L. Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 630–633, 7 fev. 2014.

ATILHAN, Selma *et al.* Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 31, p. 100668, 2021.

AUTSCHBACH, Jochen. Perspective: Relativistic effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150902, 19 abr. 2012.

AVCI, Davut; BAŞOĞLU, Adil; ATALAY, Yusuf. Ab initio HF and DFT calculations on an organic non-linear optical material. **Structural Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 213–219, 2010.

BAI, Xiaojuan *et al.* High crystallinity and conjugation promote the polarization degree in O-doped g-C₃N₄ for removing organic pollutants. **CrystEngComm**, v. 23, n. 6, p. 1366–1376, 2021.

BARONI, Stefano *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Rev. Mod. Phys.**, v. 73, p. 515, 1 jul. 2001a.

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.

BIOBLOG/NOVOZYMES. **Combustíveis fósseis: por que eles prejudicam o meio ambiente?**

BMW. **National Hydrogen Strategy Update**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.bmw.de>.

CAMPBELL, Charles T.; SELLERS, Jason R. V. The Entropies of Adsorbed Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 43, p. 18109–18115, 31 out. 2012.

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. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 19, p. 10283–10297, 19 maio 2016.

CAPELLE, Klaus. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, 2006.

CARVALHO, Francielle *et al.* Prospects for carbon-neutral maritime fuels production in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 326, p. 129385, 2021.

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

CHEN, Ding *et al.* Mapping Hydrogen Evolution Activity Trends of Intermetallic Pt-Group Silicides. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 4, p. 2623–2631, 18 fev. 2022.

CHRISTOPHER J. CRAMER. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2nd Edition ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

COSBEY, Aaron. **Trade, Sustainable Development and a Green Economy: Benefits, Challenges and Risks**. [S.l.: S.n.].

DA SILVA, Livia Helena Ornelas *et al.* ESTUDO TEÓRICO APLICADO DA ELETRÓLISE PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO. **REVISTA FOCO**, v. 16, n. 8, p. e2729, 1 ago. 2023.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1, p. 135–224, 2001.

DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, fev. 2020.

DE LARA, Daniela; RICHTER, Marc. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**, v. 26, 27 abr. 2023.

DENG, Puhui *et al.* Non-noble-metal Ni nanoparticles modified N-doped g-C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 57, p. 30084–30092, 2019.

DESALEGN, Bezawit Z.; JADHAV, Harsharaj S.; SEO, Jeong Gil. Highly Efficient g-C₃N₄ Nanorods with Dual Active Sites as an Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. **ChemCatChem**, v. 11, n. 12, p. 2870–2878, 19 jun. 2019.

DING, Feng; YAKOBSON, Boris I. Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption. **Frontiers of Physics**, v. 6, n. 2, p. 142–150, 2011.

DOVESI, Roberto *et al.* Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, jul. 2018.

DU, Yunmei *et al.* Recent advances in interface engineering strategy for highly-efficient electrocatalytic water splitting. **InfoMat**, v. 5, n. 1, p. e12377, 1 jan. 2023.

EDE, Sivasankara Rao; LUO, Zhiping. Tuning the intrinsic catalytic activities of oxygen-evolution catalysts by doping: a comprehensive review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 36, p. 20131–20163, 2021.

EL-EMAM, Rami S.; ÖZCAN, Hasan. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 593–609, maio 2019.

ENERGY AGENCY, International. **Review 2021 Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO₂ emissions in 2021 Global Energy**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.iea.org/t&c/>.

EPE. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 2 jan. 2025.

ERBA, Alessandro *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, p. 044114, 28 jan. 2015.

FAZIL, Mohd; AHMAD, Tokeer. Pristine TiO₂ and Sr-Doped TiO₂ Nanostructures for Enhanced Photocatalytic and Electrocatalytic Water Splitting Applications. **Catalysts**, v. 13, p. 93, 2 jan. 2023.

FIGUEIREDO, Beatriz; CESAR, Francisco. HIDROGÊNIO COMO FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL AUTOMOTIVO: UMA PESQUISA BIBLIOGRÁFICA EXPLORATÓRIA. **REVISTA CIENTÍFICA ACERTTE - ISSN 2763-8928**, v. 1, p. e1649, 20 dez. 2021.

FREITAS, Giovana Souza; DATHEIN, Ricardo. As energias renováveis no Brasil: uma avaliação acerca das implicações para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental. **Nexos Econômicos**, v. 7, n. 1, p. 71–94, 22 maio 2013.

FU, Junwei *et al.* g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 3, p. 1701503, 1 jan. 2018.

FUEL CELLS WORKS. **Germany Sets 2040 Mandate for Green Hydrogen in Transport Fuels Under New RED III Law.**

GAO, Jingtian *et al.* A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C₃N₄ Nanosheets and Their Improved Visible-Light Photocatalytic Performance. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, p. 1708–1715, 10 maio 2017.

GARRITY, Kevin F. *et al.* Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 446–452, 2014.

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, p. 395502, 1 set. 2009a.

GOMES, João. Eletrolise da água na obtenção de hidrogénio. **Revista de Ciência Elementar**, v. 10, n. 2, 30 jun. 2022.

GORAI, Deepak Kumar; KUNDU, Tarun. Influence of Pt and P doping on the performance of g-C₃N₄ monolayer. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 35, n. 6, p. 625–634, 25 abr. 2020.

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, 2020.

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

HENKELMAN, Graeme; ARNALDSSON, Andri; JÓNSSON, Hannes. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science**, v. 36, n. 3, p. 354–360, jun. 2006.

HOWARTH, Robert W.; JACOBSON, Mark Z. How green is blue hydrogen? **Energy Science and Engineering**, v. 9, n. 10, p. 1676–1687, 1 out. 2021.

HSIEH, Daniel S. *et al.* Use of Enthalpy and Gibbs Free Energy to Evaluate the Risk of Amorphous Formation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 99, n. 9, p. 4096–4105, set. 2010.

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.

IEA. **Global Hydrogen Review 2023**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>>. Acesso em: 6 set. 2025.

IEE USP. **Hidrogênio verde: o Brasil se tornará uma potência mundial?** Disponível em: <<https://www.iee.usp.br/noticia/hidrogenio-verde-o-brasil-se-tornara-uma-potencia-mundial/>>. Acesso em: 6 jan. 2025.

ILIAŠ, Miroslav; KELLÖ, Vladimír; URBAN, Miroslav. Relativistic effects in atomic and molecular properties. **Acta Physica Slovaca. Reviews and Tutorials**, v. 60, n. 3, 1 jun. 2010.

INAGAKI, Michio *et al.* Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. **Carbon**, v. 141, p. 580–607, 2019.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2024**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.iea.org/terms>.

IQBAL, Obaid *et al.* A review on the synthesis, properties, and characterizations of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for energy conversion and storage applications. **Materials Today Physics**, v. 34, p. 101080, 2023.

JETRO. **Japan's Hydrogen Revolution Attracts Global Players**.

JIANG, Binbin *et al.* Ir/g-C₃N₄ Nitrogen-Doped Graphene Nanocomposites as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting in Acidic Electrolytes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 45, p. 39161–39167, 14 nov. 2018.

JOLLY, William Lee. **“hidrogênio”**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/hydrogen>>. Acesso em: 1 jan. 2025.

KARA ZAITRI, Lamia; MEKELLECHE, Sidi Mohamed. Computational study of linear and nonlinear optical properties of substituted thiophene imino dyes using long-range corrected hybrid DFT methods. **Molecular Physics**, v. 118, n. 4, p. 1618508, 16 fev. 2020.

KAYIŞ, Zehra; AKYÜZ, Duygu. A high-performance electrocatalyst via graphitic carbon nitride nanosheet-decorated bimetallic phosphide for alkaline water electrolysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 26, n. 20, p. 14908–14918, 2024.

KHAN, Muhammad Arif *et al.* Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 4, p. 483–530, 2018.

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.

LEVASHOV, P. R. *et al.* Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 50, p. 505501, 2010.

LEVIKHIN, A. A.; BORYAEV, A. A. Physical properties and thermodynamic characteristics of hydrogen. **Heliyon**, v. 10, n. 17, p. e36414, 2024.

LI, Hui; JENSEN, Jan H. Partial Hessian vibrational analysis: the localization of the molecular vibrational energy and entropy. **Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)**, v. 107, n. 4, p. 211–219, 1 abr. 2002.

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, 2015.

LI, Yan *et al.* Electrocatalytic Hydrogen Production Trilogy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 36, p. 19550–19571, 1 set. 2021.

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.

LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromicas: Uma Revisão. v. 13, n. 1, p. 1–17, 2018.

LIN, Yanming *et al.* Enhanced optical absorption and photocatalytic water splitting of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure through C&B codoping: A hybrid DFT study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 14, p. 9417–9432, fev. 2021.

LING, Grayson Zhi Sheng *et al.* g-C₃N₄ Photocatalysts: Utilizing Electron–Hole Pairs for Boosted Redox Capability in Water Splitting. **Energy Material Advances**, v. 4, p. 0038, 3 mar. 2025.

LIU, Fan *et al.* Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for Water Splitting: A Review. **Advanced Science**, v. 9, n. 18, p. 2200307, 1 jun. 2022.

LIU, Jian; WANG, Hongqiang; ANTONIETTI, Markus. Graphitic carbon nitride “reloaded”: emerging applications beyond (photo)catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 8, p. 2308–2326, 2016.

LIU, Qinqin *et al.* Unveiling the origin of boosted photocatalytic hydrogen evolution in simultaneously (S, P, O)-Codoped and exfoliated ultrathin g-C₃N₄ nanosheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 84–94, 2019.

LIU, Xiaoqing *et al.* Structural, electronic and photocatalytic properties of g-C₃N₄ with intrinsic defects: A first-principles hybrid functional investigation. **Applied Surface Science**, v. 499, p. 143994, 2020.

LONG, Baihua; LIN, Jinliang; WANG, Xinchun. Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 2942–2951, 2014.

LÜTTGE, Andreas. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, n. 2–3, p. 248–259, fev. 2006.

MAH, Angel Xin Yee *et al.* Review of hydrogen economy in Malaysia and its way forward. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 12, p. 5661–5675, mar. 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.

MARKOVIĆA, Nenad M. *et al.* Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 20, p. 3719–3725, 1996.

MARQUES, Fabielle C.; STUMBO, Alexandre M.; CANELA, Maria C. **Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da Água. Química Nova** Sociedade Brasileira de Química, 1 jun. 2017.

MARTHA, Satyabadi; NASHIM, Amtul; PARIDA, K. M. Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 26, p. 7816–7824, 2013.

MARTIN, David James *et al.* Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 35, p. 9240–9245, 25 ago. 2014.

MEDA, U. S.; RAJYAGURU, Y. V.; PANDEY, A. Generation of Green Hydrogen Using Self-Sustained Regenerative Fuel Cells: Opportunities and Challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 73, p. 28289, 2023.

MEUWLY, Markus. Theoretical and Computational Chemistry. **CHIMIA**, v. 64, n. 12, p. 867, 2010.

MICHAEL P. MARDER. **Condensed Matter Physics**. Second Edition ed. [*S.l.: S.n.*].

MOLAEI, Mohammad Jafar. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) synthesis and heterostructures, principles, mechanisms, and recent advances: A critical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 84, p. 32708–32728, 2023.

MONGKONKAN, Wassana *et al.* Exploring the Role of Non-Metal Doping in g-C₃N₄ for CO₂ Reduction: A DFT Investigation. **Catalysts**, v. 15, n. 6, 1 jun. 2025.

MONKHORST, Hendrik J.; PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 15 jun. 1976.

NARANG, Prineha; GARCIA, Christina A. C.; FELSER, Claudia. The topology of electronic band structures. **Nature Materials**, v. 20, n. 3, p. 293–300, 2021.

NARDI, Lucas Marcelo Cavalari. **O modelo de Hubbard unidimensional via DFT: o potencial de troca e correlação e o funcional híbrido**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 8 nov. 2016.

NEWBOROUGH, M.; COOLEY, Graham. Developments in the global hydrogen market: Electrolyser deployment rationale and renewable hydrogen strategies and policies. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2020, p. 16–22, 1 out. 2020.

NORMAND M. LAURENDEA. **Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.

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, n. 46, p. 17886–17892, 1 nov. 2004.

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

ORESQUES, Naomi. Beyond the ivory tower. The scientific consensus on climate change. **Science**, v. 306 5702, p. 1686, 2004.

PAN, Hui *et al.* Ab Initio Study on a Novel Photocatalyst: Functionalized Graphitic Carbon Nitride Nanotube. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 99–104, 4 fev. 2011.

PARRA, David *et al.* A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 279–294, mar. 2019.

PAWAR, Rajendra C. *et al.* Room-temperature synthesis of nanoporous 1D microrods of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with highly enhanced photocatalytic activity and stability. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 31147, 2016.

PEDRO AZEVEDO. **Uma análise dos efeitos da crise económico-financeira sobre as políticas de incentivo às energias renováveis**. [S.l.: S.n.].

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

PETER ATKINS, Julio de Paula and Ronald Friedman. **Quanta, matter and change. A molecular approach to physical chemistry**. [S.l.]: Cengage Learning, 2009.

PINSKY, Roxanne *et al.* Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. **Progress in Nuclear Energy**, v. 123, p. 103317, maio 2020.

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.** [S.l.: S.n.].

PYYKKÖ, Pekka. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 45–64, 5 maio 2012.

QIN, D. *et al.* **to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Coordinating Lead Authors.** [S.l.: S.n.].

QU, Li-Hua *et al.* Mechanical and electronic properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under biaxial strain. **Vacuum**, v. 176, p. 109358, 2020.

QUE, Meidan *et al.* Recent advances in g-C₃N₄ composites within four types of heterojunctions for photocatalytic CO₂ reduction. **Nanoscale**, v. 13, n. 14, p. 6692–6712, 2021.

RAHMAN, Mohammad Ziaur; KIBRIA, Md Golam; MULLINS, Charles Buddie. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 6, p. 1887–1931, 2020.

RAMÍAREZ, Rafael; BÖHM, Michael C. Simple geometric generation of special points in brillouin-zone integrations. Two-dimensional bravais lattices. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 391–411, 19 set. 1986.

RANI, Bina *et al.* **Photochemical Smog Pollution and Its Mitigation Measures** **Journal of Advanced Scientific Research.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://www.sciensage.info/jasr>>.

REZA GHOLIPOUR, Mohammad *et al.* Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, n. 18, p. 8187–8208, 2015.

RODITI, Itzhak. **Dicionário Houaiss de Física.** [S.l.: S.n.].

ROGER, Isolda; SHIPMAN, Michael A.; SYMES, Mark D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 0003, 2017.

RONO, Nicholas *et al.* A review of the current status of graphitic carbon nitride. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 46, n. 3, p. 189–217, 4 maio 2021.

ROSSELLI, Flavia Pirola. “Nova abordagem matemática para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham e sua aplicação para sistemas atômicos e moleculares (fragmentos de poliacetilenos)”. São Carlos: Universidade de São Paulo, 23 fev. 2006.

RYABCHUK, Vladimir K. *et al.* **Water will be the coal of the future-the untamed dream of Jules Verne for a solar fuel.** **Molecules** MDPI AG, 1 dez. 2016.

SCHALENBACH, Maximilian *et al.* Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 11, p. F3197–F3208, 2016.

SCHWERDTFEGGER, Peter. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 9 dez. 2011.

SHAHID, Anum *et al.* Water Oxidation on TiO₂: A Comparative DFT Study of 1e⁻, 2e⁻, and 4e⁻ Processes on Rutile, Anatase, and Brookite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. XXXX, 25 mar. 2020.

SHIRAISHI, Yasuhiro *et al.* Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Photocatalyst Activated by Visible Light. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 774–780, 7 mar. 2014.

SHOAIB, Muhammad *et al.* Dual S-Scheme Heterojunction CdS/TiO₂/g-C₃N₄ Photocatalyst for Hydrogen Production and Dye Degradation Applications. **ACS Omega**, v. 8, n. 45, p. 43139–43150, 14 nov. 2023.

SILLMAN, S. 9.11 - Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. *In*: HOLLAND, Heinrich D.; TUREKIAN, Karl K. (Orgs.). **Treatise on Geochemistry**. Oxford: Pergamon, 2003. p. 407–431.

SIMOES, Sofia G. *et al.* Water availability and water usage solutions for electrolysis in hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, v. 315, p. 128124, 2021.

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.

SKÚLASON, Egill *et al.* Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 42, p. 18182–18197, 28 out. 2010.

STATRANKER. **Global Hydrogen Production in 2025: Trends, Data, and Insights**. Disponível em: <https://statranker.org/economy/global-hydrogen-production-in-2025-trends-data-and-insights/?utm_source=chatgpt.com>. Acesso em: 6 set. 2025.

SU, Kai *et al.* g-C₃N₄ Derived Materials for Photocatalytic Hydrogen Production: A Mini Review on Design Strategies. **JOURNAL OF RENEWABLE MATERIALS**, v. 10, p. 653–663, 1 jan. 2022.

SUEN, Nian-Tzu *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

TAGUCHI, Akira; SCHÜTH, Ferdi. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, n. 1, p. 1–45, 2005.

TAHIR, Muhammad *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 2017.

THIEL, Walter. Chapter 21 - Semiempirical quantum-chemical methods in computational chemistry. In: DYKSTRA, Clifford E. *et al.* (Orgs.). **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 559–580.

THOMAS, Arne *et al.* Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **J. Mater. Chem.**, v. 18, n. 41, p. 4893–4908, 2008.

TRIPKOVIC, Vladimir *et al.* Standard hydrogen electrode and potential of zero charge in density functional calculations. **Physical Review B**, v. 84, n. 11, p. 115452, 26 set. 2011.

UNICAMP. **Aula 6: Corrente e resistência.** Disponível em: <<https://sites.ifi.unicamp.br/f328/files/2014/09/Aula-06-F328-1S-2014.pdf>>. Acesso em: 6 set. 2025.

V. N, Dhillshada.; SEN, Sabyasachi; CHATTOPADHYAYA, Mausumi. Comparative study of the photocatalytic activity of g-C₃N₄/MN₄ (M = Mn, Fe, Co) for water splitting reaction: A theoretical study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 45, n. 30, p. 2518–2529, 15 nov. 2024.

VALDÉS, Á. *et al.* Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO₂ Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 26, p. 9872–9879, 1 jul. 2008.

VASCONCELOS, Priscila; MELLO, Cleyson. Direitos humanos a luz da agenda 2030 e plano clima energia 2050: o uso das energias renováveis em prol do meio ambiente. **Revista Interdisciplinar do Direito - Faculdade de Direito de Valença**, v. 19, p. 154, 5 jul. 2021.

VIDAS, Leonardo; CASTRO, Rui. Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis. **Applied Sciences**, v. 11, p. 11363, 1 dez. 2021.

WAN, Ying; ZHAO. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2821–2860, 1 jul. 2007.

WANG, Jianhai *et al.* Environment-friendly preparation of porous graphite-phase polymeric carbon nitride using calcium carbonate as templates, and enhanced photoelectrochemical activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 9, p. 5126–5131, 2015.

WANG, Ji-Chao *et al.* Mn-Doped g-C₃N₄ Nanoribbon for Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting Coupling with Methylene Blue Degradation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 7, p. 8754–8761, 2 jul. 2018.

WANG, Qi *et al.* An efficient Z-scheme (Cr, B) codoped g-C₃N₄/BiVO₄ photocatalyst for water splitting: A hybrid DFT study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 247–261, jan. 2021.

WANG, Shan; LU, Aolin; ZHONG, Chuan-Jian. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, v. 8, n. 1, p. 4, 2021.

WANG, Xinchun *et al.* Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 5, p. 1680–1681, 11 fev. 2009.

WANG, Yaping *et al.* g-C₃N₄/B doped g-C₃N₄ quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 618–628, 2019.

WANG, Yong; WANG, Xinchun; ANTONIETTI, Markus. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 1, p. 68–89, 2 jan. 2012.

WILLIAM D. CALLISTER, Jr. ,. David G. Rethwish. **Materials Science and Engineering An Introduction**. [S.l.]: Wiley, 2017. v. 10th Edition

WU, Mao *et al.* In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C₃N₄ tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 241, p. 159–166, 2019.

WU, Po *et al.* Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 47, p. 20338–20344, 2014.

XIA, Xiang *et al.* Role of B-doping in g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic NO removal and H₂ generation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 105, p. 303–312, 2022.

XIAO, Xue *et al.* Electrocatalytic Water Splitting: From Harsh and Mild Conditions to Natural Seawater. **Small**, v. 18, n. 11, p. 2105830, 1 mar. 2022.

XIONG, Ting *et al.* Bridging the g-C₃N₄ Interlayers for Enhanced Photocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 4, p. 2462–2472, 1 abr. 2016.

XUE, Shishan *et al.* 2D V₂C MXene/2D g-C₃N₄ nanosheet heterojunctions constructed via a one-pot method for remedying water pollution through high-efficient adsorption together with in situ photocatalytic degradation. **RSC Advances**, v. 15, n. 3, p. 1792–1804, 2025.

YANG, Chuanfeng *et al.* C-I codoped porous g-C₃N₄ for superior photocatalytic hydrogen evolution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 10, p. 1615–1624, 2018.

YU, Yutang; HUANG, Hongwei. Coupled adsorption and photocatalysis of g-C₃N₄ based composites: Material synthesis, mechanism, and environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139755, 2023a.

ZHANG, Jinfeng; FU, Junwei; DAI, Kai. Graphitic carbon nitride/antimonene van der Waals heterostructure with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 116, p. 192–198, jul. 2022.

ZHANG, Jinshui *et al.* Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 2, p. 441–444, 8 jan. 2010.

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, 1 abr. 2020.

ZHAO, Yali *et al.* Photocatalytic water splitting of (F, Ti) codoped heptazine/triazine based g-C₃N₄ heterostructure: A hybrid DFT study. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 809–819, jan. 2019.

ZHENG, Yao *et al.* Molecule-Level g-C₃N₄ Coordinated Transition Metals as a New Class of Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 9, p. 3336–3339, 8 mar. 2017.

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, Bicheng *et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 188–195, 2015.

ZHU, Bicheng *et al.* H₂O molecule adsorption on s-triazine-based g-C₃N₄. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 1, p. 115–122, 2021.

ZHU, Jing *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 851–918, 22 jan. 2020.

ZOULIAS, Emmanuel *et al.* **A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS.** [S.l.: S.n.].