

## ESTUDO AB-INITIO DA INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE CH<sub>4</sub> E NANOCLUSTERS DE (CeO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>

CARINA S. T. PERAÇA<sup>1</sup>; KARLA F. ANDRIANI<sup>2</sup>; JUAREZ L. F. DA SILVA<sup>2</sup>;  
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física - Universidade Federal de Pelotas –  
carinastperaca@gmail.com*

<sup>2</sup>*Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo*

### 1. INTRODUÇÃO

A iminente escassez de recursos naturais, nos coloca diante de um cenário de transição para o uso de energias renováveis em substituição as energias de combustíveis fósseis. Neste contexto, o gás natural (GN) vem sendo cotado pela indústria de produção de energia, como principal energético de transição, uma vez que é uma fonte primária de grande disponibilidade e baixo custo comercial. O principal componente do GN, o gás metano (CH<sub>4</sub>), é um dos mais abundantes materiais a base de carbono disponível na natureza (ARAKAWA *et al.*, 2001). Sua conversão em diferentes químicos pode gerar de forma econômica e limpa, produtos com potencial de substituir os derivados do petróleo (GUNSALUS *et al.*, 2017). A exemplo destes produtos, encontra-se o metanol (CH<sub>3</sub>OH), matéria-prima para a produção de diversos químicos industriais, sobretudo aditivos para combustíveis. No entanto, para que a conversão de gás metano em metanol ocorra, a ativação da molécula de CH<sub>4</sub> torna-se necessária, criando um grande desafio, dada a alta simetria, que resulta em um alto valor para a energia de ativação deste material (PERIANA *et al.*, 1999).

Em busca de uma solução para esta questão, investigações em torno de bons materiais catalíticos para a ativação de CH<sub>4</sub> vêm sendo desenvolvidas através do uso de compostos metálicos (ANDRIANI; MUCELINI; DA SILVA, 2020), materiais orgânicos (LEE *et al.*, 2013), complexos e óxidos (BAI *et al.*, 2019). O óxido de cério (CeO<sub>2-x</sub>, 0 < x < 1/2), destaca-se entre estes materiais, em virtude da possibilidade de variação dos estados de oxidação do Ce (Ce<sup>4+</sup> + 1e<sup>-</sup> → Ce<sup>3+</sup>), que permite a modulação das propriedades catalíticas a partir da dopagem ou inserção de defeitos estruturais, devido ao aumento de sua reducibilidade (KRCHA; MAYERNICK; JANIĆ, 2012). A mudança nos estados de oxidação, leva a duas prováveis rotas para a conversão do metano em metanol: (i) via formação de gás de síntese, que resulta em metanol após processos catalíticos e (ii) a formação direta de metanol. Por esta razão, estudos acerca da ativação da molécula de metano sobre estruturas compostas por CeO<sub>2</sub> apresentam grande relevância na literatura, sobretudo os que envolvem a adsorção em superfícies (KRCHA; DOOLEY; JANIĆ, 2015). No entanto, o uso de nanoclusters e nanopartículas compostos por este material, são pouco estudados neste contexto. Suas propriedades catalíticas e as possibilidades de sítios de adsorção, fazem dos nanoclusters de CeO<sub>2</sub> bons candidatos para o estudo da ativação da molécula de metano. Logo, neste trabalho, investigamos a interação entre moléculas de CH<sub>4</sub> e nanoclusters de óxido de cério, contendo dez átomos de Ce, (CeO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, objetivando verificar possíveis sítios de adsorção para a ativação da molécula de CH<sub>4</sub>, no processo de conversão de gás metano em metanol.

## 2. METODOLOGIA

Os resultados deste trabalho foram obtidos via cálculos computacionais com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme implementada no código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Para a descrição do funcional de troca e correlção, a formulação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foi adotada (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Este funcional, somente, não descreve os estados  $f$  altamente localizados, presentes em sistemas compostos por  $\text{CeO}_x$ . Por este motivo, foi incluído o termo de correção de Hubbard (PBE+U) (Dudarev et al., 1998). Ainda, buscando corrigir as flutuações presentes em interações de longo alcance, foram adicionadas correções de van der Waals conforme, propostas por Grimme (PBE+U+D3) (GRIMME et al., 2010).

As configurações estudadas foram obtidas a partir da otimização da molécula de  $\text{CH}_4$  e um conjunto de cinco nanoclusters  $(\text{CeO}_2)_{10}$ , reportados em trabalhos anteriores como os mais estáveis para o grupo de configurações  $(\text{CeO}_2)_n$  ( $n=1-15$ ) (ZIBORDI-BESSE et al., 2018). Com o uso de um algoritmo, a molécula de  $\text{CH}_4$  foi adsorvida sobre o nanocluster mais estável entre as estruturas de  $(\text{CeO}_2)_{10}$ , gerando um grupo de  $10^6$  configurações do tipo  $\text{CH}_4/(\text{CeO}_2)_{10}$ . Este conjunto foi reduzido através do uso de um algoritmo de clusterização, denominado K-means, resultando em um segundo grupo composto por quinze estruturas representativas. As mesmas foram otimizadas, obtendo as propriedades de interesse para a realização de análises dos resultados.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo dos efeitos da interação entre moléculas de  $\text{CH}_4$  e nanoclusters de  $(\text{CeO}_2)_{10}$ , realizamos análises das propriedades estruturais dos dois sistemas, após a adsorção, e comparamos com os valores dos mesmos não adsorvidos em fase gasosa. Os resultados obtidos apontam variações na ordem de  $0,1^\circ$  no ângulo de ligação, HCH, da molécula em relação a mesma em fase gasosa. Ao mesmo tempo, os comprimentos de ligação C-H, apresentam variações na ordem de  $10^{-3}$  Å. A partir da observação das propriedades estruturais do nanocluster, verificamos valores próximos a zero para o número de coordenação efetivo,  $\Delta E_{CN}$ , e para o comprimento médio de ligação,  $\Delta d_{av}$ , indicando que a adsorção gerou pequenas distorções na configuração. Assim, as estruturas  $(\text{CeO}_2)_{10}$  e  $\text{CH}_4$  mostraram-se fracamente interagentes, fator que pode ser atribuído a alta estabilidade e valor de energia de ativação (4,35 KJ/mol) da molécula de metano. No entanto, as variações na configuração da molécula, ainda que baixas, indicam a tendência de ativação.

A Figura 1 apresenta a energia relativa,  $\Delta E_{tot}$ , das cinco estruturas de mais baixa energia do conjunto estudado, bem como a energia de adsorção,  $E_{ad}$ , e as distâncias entre os átomos da molécula e do nanocluster. A energia  $E_{ad}$  indica a magnitude da interação entre o nanocluster e a molécula adsorvida e é dada pela diferença entre a energia total do sistema  $\text{CH}_4/(\text{CeO}_2)_{10}$  e a soma das energias de  $\text{CH}_4$  e  $(\text{CeO}_2)_{10}$ , não adsorvidos. Valores negativos de  $E_{ad}$  apontam a tendência em ocorrer a adsorção da molécula sobre o nanocluster. Logo, todos os casos estudados mostraram-se propícios a esta interação, podendo-se observar um aumento na magnitude de  $E_{ad}$  conforme ocorre o aumento da estabilidade do sistema.

	(0)	(42)	(51)	(65)	(68)
$E_{ads}$	-0.18	-0.14	-0.13	-0.12	-0.11
$d_{min}^{C-Ce}$	3.26	3.33	3.95	3.55	4.30
$d_{min}^{C-O}$	3.60	3.98	3.56	3.31	3.41
$d_{min}^{H-Ce}$	2.96	2.91	3.46	3.20	3.32
$d_{min}^{H-O}$	2.70	3.34	2.64	2.79	2.75

Figura 1: Propriedades estruturais e energéticas de configurações  $CH_4/(CeO_2)_{10}$  de maior estabilidade. O valor entre parênteses indica a energia relativa,  $\Delta E_{tot}$ , seguido de energia de adsorção,  $E_{ads}$ , e as distâncias mínimas C - Ce/O; e H-Ce/O.

Analisando as distâncias mínimas entre os átomos de H/C da molécula e Ce/O do nanocluster é possível verificar a tendência de interação entre as duas estruturas no processo de ativação da molécula. A adsorção de moléculas sobre nanoclusters pode ocorrer em três configurações: *top*, *bridge* ou *hollow*. Entre os casos estudados neste trabalho, pode-se observar a preferência por interações do tipo *top* entre os pares H-O, dada a orientação dos átomos de H na direção dos átomos de O. Esta tendência é explicada pela localização externa dos átomos de hidrogênio no sistema e, principalmente, pela eletronegatividade dos átomos de oxigênio. Quando comparados, os sistemas de  $CeO_2$ , com nanoclusters de metais de transição (MT), observa-se a diferença na orientação da molécula, onde de modo geral, dois átomos de H são orientados para um único átomo de MT (ANDRIANI; MUCELINI; DA SILVA, 2020). Desta forma, verifica-se que a posição dos átomos de oxigênio, na estrutura de  $(CeO_2)_{10}$ , coordena a orientação da molécula de  $CH_4$  sobre o nanocluster.

#### 4. CONCLUSÕES

Objetivando investigar a adsorção de moléculas de  $CH_4$  sobre nanoclusters de  $(CeO_2)_{10}$ , realizamos um estudo computacional da interação entre as duas estruturas. Os resultados obtidos apontam para a fraca interação entre os dois sistemas, nesta fase da adsorção. Contudo, os valores de  $E_{ad}$ , indicam o aumento da estabilidade dos sistemas adsorvidos. A interação entre a molécula e o nanocluster ocorre preferencialmente na configuração *top*, entre os pares H-O, de modo que a coordenação dos átomos de oxigênio do nanocluster define a orientação da molécula adsorvida.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAKAWA, H. *et al.* Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 4, p. 953–996, 2001.
- GUNSALUS, N. J. *et al.* Homogeneous Functionalization of Methane. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 13, p. 8521–8573, 2017.
- PERIANA, R. A. *et al.* Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. **Chemtracts**, v. 12, n. 2, p. 130–134, 1999.
- LEE, S. J. *et al.* Control of substrate access to the active site in methane monooxygenase. **Nature**, v. 494, n. 7437, p. 380–384, 2013.
- ANDRIANI, K.; MUCELINI, J.; DA SILVA, J. L. F. Methane dehydrogenation on 3d 13-atom transition-metal clusters: A density functional theory investigation combined with Spearman rank correlation analysis. **Fuel**, v. 275, 2020.
- BAI, S. *et al.* Activating and Converting CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH via the CuPdO<sub>2</sub>/CuO Nanointerface. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 8, p. 6938–6944, 2019.
- KRCHA, M. D.; MAYERNICK, A. D.; JANIK, M. J. Periodic trends of oxygen vacancy formation and C-H bond activation over transition metal-doped CeO<sub>2</sub> (111) surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 103–115, 2012.
- KRCHA, M. D.; DOOLEY, K. M.; JANIK, M. J. Alkane reforming on partially sulfided CeO<sub>2</sub> (111) surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 167–176, 2015.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- DUDAREV, S.; BOTTON, G. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 57, n. 3, p. 1505–1509, 1998.
- GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.
- ZIBORDI-BESSE, L. *et al.* Physical and Chemical Properties of Unsupported (MO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Clusters for M = Ti, Zr, or Ce and n = 1-15: A Density Functional Theory Study Combined with the Tree-Growth Scheme and Euclidean Similarity Distance Algorithm. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 48, p. 27702–27712, 2018.