

## **INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE ÁTOMOS ÚNICOS METÁLICOS SUPORTADOS POR MATERIAIS BIDIMENSIONAIS**

**WESLEY O. MORAIS<sup>1</sup>; DIEGO GUEDES-SOBRINHO<sup>2</sup>; MAURÍCIO J.  
PIOTROWSKI<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – wesleyom11@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química – guedes.sobrinho.d@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciojp@gmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

Os materiais bidimensionais (2D) são definidos por serem formados por camadas únicas de átomos, como exemplos temos o grafeno, o borofeno, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), entre outros, destacando-se devido as suas aplicações em eletrônica, supercapacitores, células solares, detectores e na catálise (TAN et al., 2017 e ZENG et al., 2018). Um estudo promissor é a interação de materiais 2D com outros sistemas, por exemplo, a interação de átomos únicos metálicos com suportes para a construção de catalisadores heterogêneos estáveis e com uma maior atividade catalítica, conhecidos como catalisadores de átomo único (SACs, do inglês *Single Atom Catalysts*) (LIU; CORMA, 2018). Assim, suportes de carbono, como o grafeno, são fundamentais e frequentemente utilizados porque apresentam boa interação com átomos de metais de transição (MTs) formando ligações químicas estáveis além da alta estabilidade e boa condutividade elétrica (XIA et al., 2021).

O suporte pode fornecer a estabilização necessária para a ação dos átomos metálicos em diversas aplicações de caráter catalítico, assim como os átomos metálicos podem fornecer a atividade química faltante no substrato (LIU; CORMA, 2018). O grande problema é que esses catalisadores, muitas vezes, são produzidos a base de metais nobres como Pt, Pd ou Rh devido à elevada atividade e seletividade, no entanto, são encontrados na natureza em menores quantidades se comparados com outros metais (sendo portanto muito caros), além de estarem suscetíveis ao envenenamento catalítico (SAHOO et al., 2018). Então, um possível caminho para superar esses problemas seria encontrar outros metais e diminuir a quantidade de espécies metálicas nesses catalisadores, mantendo elevadas a atividade e seletividade catalítica (QIAO et al., 2011). Os promissores dispositivos que carregam essas características são os SACs (WANG et al., 2014 e BABY et al., 2020).

Os catalisadores de átomo único são estáveis e reativos e podem ser definidos como catalisadores heterogêneos que apresentam centro ativo fundamentado em átomo único suportados em substratos (ZHUO et al., 2020). Nesse sentido, os MTs são investigados rotineiramente e aplicados nesses catalisadores em forma de átomos únicos que maximizam sua utilização, assim como o grafeno é amplamente empregado como suporte devido às suas propriedades mecânicas e eletrônicas, que os fazem ter uma interação não tão acentuada e a formar ligações químicas estáveis (XIA et al., 2021 e ZHUO et al., 2020). No entanto, muito ainda precisa ser investigado, como a escolha do MT ou o uso de grafeno puro (ou grafeno *pristine* - GP), com vacâncias (grafeno com monovacância - GMV) ou h-BN. E, também, buscar a compreensão das alterações que podem ocorrer nas propriedades eletrônicas dos materiais 2D e

dos sistemas combinados com MTs, principalmente, no que diz respeito ao processo de adsorção e efeitos colaborativos entre as propriedades de ambos os sistemas. A busca pelo entendimento desses sistemas será feita através de simulação computacional. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho consiste em estudar um único átomo de MT interagindo com materiais 2D. Para esse trabalho, nos concentraremos no estudo da adsorção de Co em grafeno (GP e GMV) e h-BN.

## 2. METODOLOGIA

O estudo foi realizado através de cálculos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), que é um método largamente estudado e aplicado em diversas áreas para a investigação de novos materiais. No desenvolvimento de cálculos e análises, utilizamos simulação computacional considerando algumas aproximações, que dentro da DFT, levam em conta os funcionais de troca e correlação PBE (PERDEW, et al., 1996) e correções de van der Waals (vdW), conforme implementado em um dos melhores códigos computacionais existentes, chamado *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP (KRESSE et al., 1994 e 1996).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho nos concentraremos nos cálculos de Co adsorvido sobre os materiais 2D. Iniciamos com a adsorção de Co sobre GP de tamanho 4x4, onde o Co é adsorvido das três maneiras não equivalentes possíveis no GP 4x4, sendo elas: em sítio *top*, *bridge* e *hollow*. Uma segunda interação que realizamos foi usando o h-BN 4x4 e Co. Assim como no GP, o Co foi adsorvido em sítio *top*, onde Co foi colocado acima do B, assim como, acima do N; em sítio *bridge* e em sítio *hollow*. Na Tabela 1 estão os resultados obtidos para as propriedades das configurações mais estáveis desses sistemas.

Tabela 1: Propriedades do Co/GP, Co/h-BN e Co/GMV: energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e distância entre o MT e o suporte ( $d_{MT}$ ).

Sistema	Sítio	$E_{ad}$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{MT}$ (Å)
Co/GP 4x4	Hollow	-1,119	1,000	2,093
Co/h-BN 4x4	Hollow	-0,635	3,000	2,414
Co/GP 6x6	Hollow	-1,171	1,444	2,107
Co/GMV 6x6	Incorporado	-7,595	0,778	1,765

O que verificamos foi que para Co/GP 4x4 houve mudança no sítio inicialmente proposto como *bridge*, onde a preferência do Co foi alterada para o sítio *hollow*. Já para Co/h-BN 4x4 houve uma mudança do sítio inicial *top* sobre o B e *bridge* para sítio preferencial *hollow*. Dessa forma, observamos que o sistema mais estável é aquele com o Co adsorvido sobre o sítio *hollow* (Figura 1) e, consequentemente, aquele que apresenta a maior intensidade da energia de adsorção ( $E_{ad}$ ). Na parte estrutural desses sistemas não houve grande variação da distância entre o Co e o suporte ( $d_{MT}$ ) com a mudança de sítios de adsorção.

Os dois sistemas apresentaram  $m_T$  não-nulo, devido à adsorção do átomo de Co. Se compararmos os resultados obtidos quando usamos GP ou h-BN verificamos que adsorção é mais acentuada para o GP.

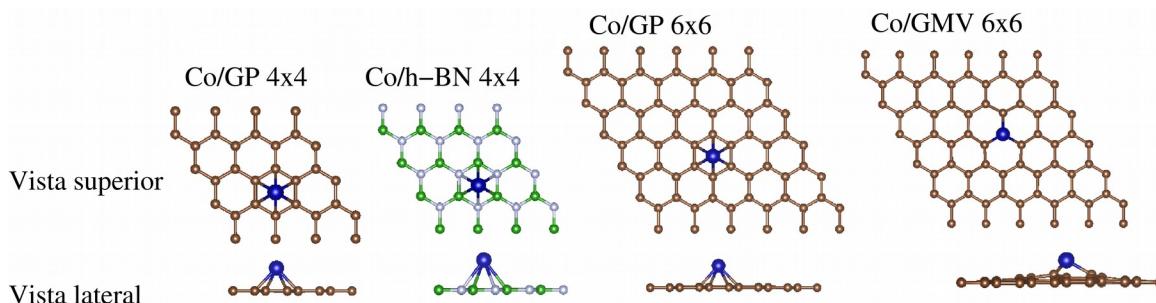


Figura 1: Sistemas mais estáveis com a adsorção de Co em GP 4x4, h-BN 4x4, GP 6x6 e GMV 6x6.

Na adsorção de Co em GP 6x6, consideramos também os três sítios de adsorção: *top*, *bridge* e *hollow*. Usamos o GMV 6x6 não simétrico para a adsorção de Co, uma vez que, em nossos estudos foi o que se destacou com os melhores resultados para as propriedades e por apresentar uma distância entre a vacância e suas imagens periódicas de  $\sim 15$  Å suficiente para não haver interação entre os átomos de Co quando são adsorvidos ou substituídos na rede. Na adsorção de Co em GMV 6x6 não simétrico, consideramos posicionar o Co em diferentes sítios não-equivalentes sobre e fora da vacância, para verificarmos os sistemas mais estáveis, assim como os sítios preferenciais totalizando 12 configurações. Os resultados das propriedades das configurações mais estáveis estão na Tabela 1. Com a adsorção de Co em GP 6x6 os resultados são semelhantes aos que apresentamos na análise do GP 4x4, não havendo grandes variações na mudança do tamanho da estrutura e sendo mais estável com adsorção de Co em sítio *hollow*, como mostrado na Figura 1. Para Co/GMV 6x6 verificamos que todas as configurações com o Co fora da vacância tiveram preferência pelo sítio *hollow*. Já todas as configurações em que o Co foi posicionado em algum C da vacância a preferência observada foi que o Co ficasse incorporado à vacância substituindo o carbono faltante e se tornando a configuração mais estável (Figura 1).

Podemos ver a relação entre  $E_{ad}$  e  $d_{MT}$ , a qual é evidenciada por uma maior intensidade de  $E_{ad}$  quando o Co é incorporado sendo, portanto, mais próximo do suporte. O momento magnético é reduzido quando o Co é adsorvido na vacância em relação a sua adsorção fora da vacância. Em uma comparação dos dois casos mais estáveis da adsorção de Co em GP e em GMV percebemos uma grande diferença na  $E_{ad}$  que tem maior módulo quando o Co é adsorvido no GMV.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo teórico sobre a interação de MTs com materiais 2D via simulação computacional, empregando DFT+PBE com correções de vdW. Desenvolvemos um estudo comparativo sobre a adsorção de Co em GP, GMV e h-BN, visando entender o processo de adsorção e efeitos colaborativos entre as propriedades dos dois sistemas. Na adsorção de Co em GP 4x4, GP 6x6 e h-BN 4x4 verificamos uma mesma tendência, com base no mesmo suporte, na distância entre o Co e o suporte com a variação dos sítios. Nessas composições o sítio preferencial de adsorção foi o sítio *hollow* com maior estabilidade e, consequentemente, maior intensidade na energia de adsorção. E, devido a

adsorção do Co, o momento magnético é não nulo. Já na adsorção de Co em GMV, verificamos que a configuração mais estável foi para o Co incorporado no suporte de GMV que, por sua vez, tem uma maior intensidade para a energia de adsorção. Os resultados nos mostraram que o suporte de GMV fornece uma magnitude de energia de adsorção maior em comparação com os outros suportes, uma vez que, a vacância contribui fornecendo maior reatividade. A vantagem que esse resultado oferece está na capacidade de ancoragem dos átomos únicos metálicos no suporte, aumentando a atividade catalítica. Portanto, ampliaremos nosso estudo para a adsorção de outros MTs, como também, pretendemos adsorver moléculas sobre o sistema combinado.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABY, A.; TROVATO, L.; VALENTIN, C. D. Single Atom Catalysts (SAC) Trapped in Defective and Nitrogen-doped Graphene Supported on Metal Substrates. **Carbon**, v. 174, p. 772-788, 2020.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.
- KONH, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. **Physical Review B**, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994.
- LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 4981-5079, 2018.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. **Nature Chemistry**, v. 3, p. 634, 2011.
- SAHOO, S.; SUIB, S. L.; ALPAY, S. P. Graphene Supported Single Atom Transition Metal Catalysts for Methane Activation. **ChemCatChem**, v. 10, p. 3229-3235, 2018.
- TAN, C.; CAO, X.; WU, X. J. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 6225-6331, 2017.
- WANG, W. L.; SANTOS, E. J. G. et al. Direct Observation of a Long-Lived Single-Atom Catalyst Chiseling Atomic Structures in Graphene. **Nano Letters**, v. 14, p. 450-455, 2014.
- XIA, C.; QIU, Y.; XIA, Y. et al. General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. **Nature Chemistry**, v. 13, p. 887-894, 2021.
- ZENG, M.; XIAO, Y.; LIU, J. et al. Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 6236-6296, 2018.
- ZHUO, H. Y.; ZHANG, X.; LIANG, J. X. et al. Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 12315-12341, 2020.