

## ESTUDO TEÓRICO DE NANOCLUSTERS DA SÉRIE 4d E SUA INTERAÇÃO COM O ENXOFRE

**RAIANE F. MONTEIRO**<sup>1</sup>; **JOÃO MARCOS T. PALHETA**<sup>2</sup>; **KRYS E. A. BATISTA**<sup>3</sup>;  
**MAURÍCIO J. PIOTROWSKI**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – rayanemonteiro04@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joopalheta@outlook.com.br

<sup>3</sup> Secretaria de Estado de Educação e Desporto (SEDUC-AM) – kebatista@gmail.com

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A nanociência é um campo que tem se expandido significativamente na Física, possibilitando o estudo de materiais em escala nanométrica, onde 1 nm corresponde a  $10^{-9}$  m. Nesse contexto, as propriedades físicas e químicas da matéria podem diferir substancialmente das observadas em escalas macroscópicas, devido não apenas à composição, mas também ao número de átomos, à forma e à área superficial dos materiais (ZARBIN, 2013). A evolução da nanociência abre oportunidades para aprofundar o entendimento sobre a matéria em suas menores escalas, explorando as propriedades singulares que emergem neste nível (WHITESIDES, 2005).

Diversos materiais podem ser estudados nessa escala, e os nanoclusters (NCs) se destacam. Esses agregados atômicos nanométricos estão em uma escala intermediária entre uma partícula macroscópica e um átomo isolado (CAI et al., 2020). Em particular, os nanoclusters de metais de transição (MT) apresentam estruturas determinadas pela quantidade de átomos que os compõem, chamadas de "números mágicos", que estão associadas à estabilidade dos clusters. Dentre essas estruturas, as icosaédricas (ICO) são notáveis por sua alta simetria e estabilidade (AIKEN et al., 1999). A estrutura icosaédrica composta por 13 átomos possui um átomo central rodeado por uma camada de 12 átomos equidistantes, o que permite 12 ligações de adsorção (AIKEN et al., 1999). À medida que o número de átomos no cluster aumenta, a porcentagem de átomos na superfície diminui, seguindo o preenchimento de camadas para os números mágicos  $M_{13}$ ,  $M_{55}$ ,  $M_{147}$ ,  $M_{309}$ , entre outros (AIKEN et al., 1999).

Os metais de transição têm uma ampla variedade de aplicações, sendo a catálise uma das mais importantes (KAWASAKI, 2020). No caso de NCs de MTs, substratos de grafeno dopados com enxofre (S) estabilizam nanopartículas de platina (Pt) devido à forte interação entre o metal e o suporte. Na ausência de enxofre, as partículas tendem a se aglomerar e sinterizar, o que prejudica a atividade catalítica (YIN et al., 2021). Entretanto, embora a dopagem com enxofre auxilie na estabilização em alguns casos, esse elemento nem sempre exerce um efeito positivo, sendo, na verdade, um dos principais contaminantes responsáveis pelo envenenamento catalítico, o que resulta em prejuízos milionários para a indústria química.

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo computacional dos NCs de MTs como potenciais catalisadores resistentes ao envenenamento por enxofre, estabelecendo um mecanismo para a adsorção molecular de enxofre sobre os NCs, de acordo com o Princípio de Sabatier (OOKA & HUANG, 2021). O estudo apresentado aqui abrange os NCs da série 4d, analisando a adsorção de enxofre em três diferentes sítios de adsorção (*Top*, *Bridge* e *Hollow*). As principais

análises concentram-se nas propriedades estruturais e energéticas dos sistemas puros e adsorvidos.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em cálculos quântico-mecânicos para o estudo atomístico de NCs metálicos, com base em cálculos de primeiros princípios, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1995). Foram empregados funcionais de troca e correlação do tipo PBE (PERDEW et al., 1993), com correção de interações de van der Waals (D3) (WANG et al., 2000) e correção para o acoplamento spin-órbita (SOC) (KOELLING & HARMON, 1977). As simulações computacionais foram realizadas com o pacote VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) (KRESSE et al., 1993), que utiliza o método da projeção de onda aumentada (PAW) (BLOCHL, 1994). Os parâmetros computacionais foram obtidos a partir de testes de convergência e comparação com dados da literatura. Os cálculos foram realizados para estruturas ICO, considerando a série 4d dos metais de transição.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizados cálculos de otimização estrutural para os NCs em geometria ICO, considerando a série 4d dos MTs, que inclui metais amplamente utilizados em catálise, como Rutênio (Ru), Ródio (Rh) e Paládio (Pd). A Figura 1 apresenta as estruturas obtidas utilizando o protocolo de cálculo: PBE + D3. Vale ressaltar que cálculos adicionais foram realizados apenas com o funcional PBE (sem D3) e também com a correção de acoplamento spin-órbita (PBE + SOC). Com base nesses cálculos, foi possível conduzir análises estruturais e energéticas dos sistemas.

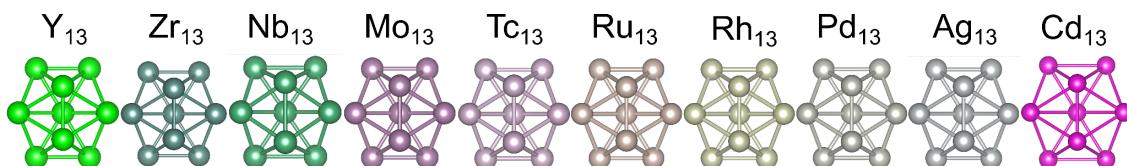


Figura 1: Estruturas ICO para os MTs da série 4d, obtidas utilizando o funcional PBE+D3. Fonte: próprio autor.

Para aprofundar a compreensão dos NCs de MTs, foi calculada a energia de ligação ( $E_b$ ), conforme mostrado na Figura 2. Através dos valores negativos da energia de ligação ao longo da série podemos constatar a estabilidade dos sistemas. Observa-se que a estabilidade dos NCs de MTs varia com a ocupação dos orbitais d, seguindo o preenchimento dos níveis ligantes e antiligantes. Esse comportamento é corroborado pela análise do comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ). Elementos localizados no centro da série, como Molibdênio (Mo), apresentam maior estabilidade devido à presença de orbitais semi-preenchidos. Além disso, as curvas correspondentes aos funcionais PBE, PBE + D3 e PBE + SOC exibem comportamentos semelhantes, indicando que as correções aplicadas não geram alterações significativas na energia de ligação.

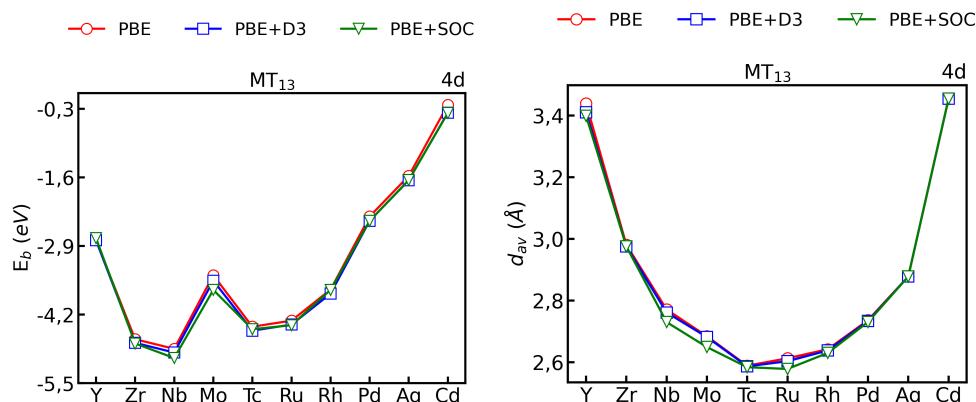


Figura 2: Energia de ligação ( $E_b$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), para a série 4d. Fonte: Acervo próprio.

A Figura 3 mostra as estruturas mais estáveis resultantes da adsorção de S sobre os NCs, obtidas com o funcional PBE + D3, além dos cálculos realizados com PBE e PBE + SOC. Esses resultados permitiram uma análise detalhada da intensidade da interação S-NC. Algumas estruturas não mantiveram a simetria ICO original e apresentaram distorções, o que está em consonância com a variação observada nas energias de adsorção ( $E_{ads}$ ), discutidas mais adiante.

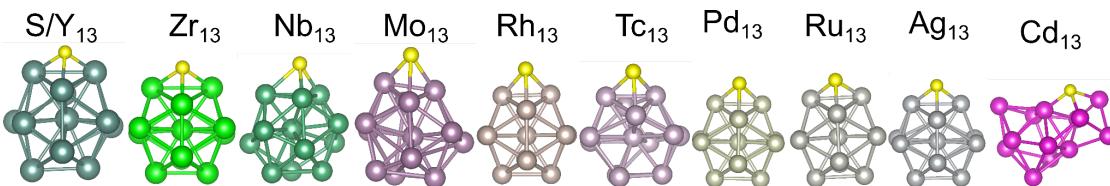


Figura 3: Estruturas ICO para os MTs da série 4d, com adsorção de S. Fonte: Acervo próprio.

A energia de adsorção, apresentada na Figura 4, corresponde à magnitude da interação entre os NCs e o enxofre. Observa-se que a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) varia ao longo da série 4d, com valores absolutos entre 2,5 e 12,5 eV. Isso indica que o S se liga fortemente aos clusters, a ponto de alterar suas estruturas. Além disso, o  $d_{av}$  tende a diminuir ao longo da série, atingindo um mínimo no Técnicio (Tc), e aumentando gradualmente para os elementos mais pesados, como o Paládio (Pd).

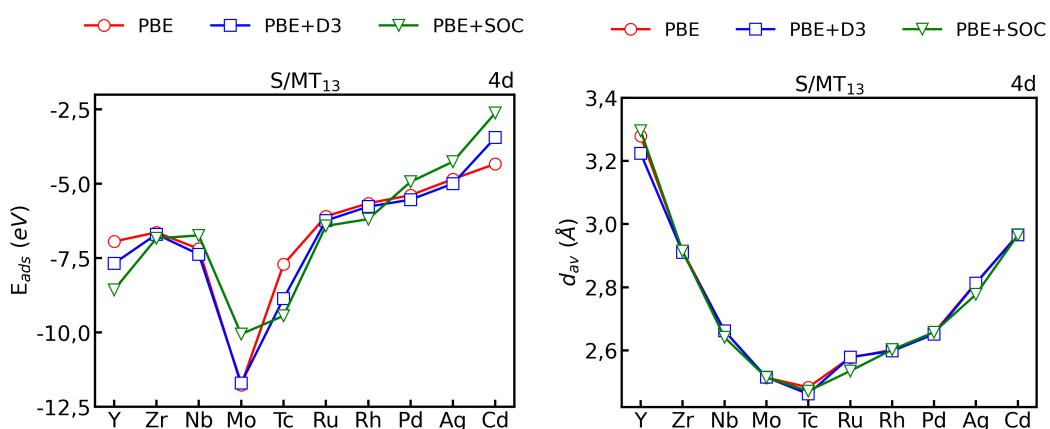


Figura 4: Energia de adsorção do S adsorvido sobre os nanoclusters ( $E_{ads}$ ) e comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) para a série 4d. Fonte: próprio autor.

Nossa intenção é dar continuidade ao estudo computacional, explorando outros candidatos a catalisadores, incluindo os elementos das séries 3d e 5d dos metais de transição. Além disso, pretendemos aprofundar as análises necessárias para compreender os mecanismos que regem a interação entre o enxofre e os nanoclusters.

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou resultados preliminares para NCs de MTs com adsorção de enxofre. Observou-se que os NCs em geometria ICO são estáveis para os MTs estudados. Além disso, foram identificados os sítios de adsorção mais estáveis para os átomos de enxofre, e as análises de energia de adsorção indicaram uma forte interação entre o enxofre e os sistemas compostos por 13 átomos de NCs de MTs. Como perspectivas futuras, pretendemos expandir este estudo, analisando outras propriedades além das estruturais e energéticas. Planejamos também investigar a adsorção de espécies moleculares, tais como  $H_2S$ ,  $SO_2$  e  $SO_3$ , para aprofundar o entendimento das interações catalíticas dos NCs de MTs.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN III, John D.; FINKE, Richard G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- CAI, Jian et al. Recent progress in noble metal nanocluster and single atom electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, v. 8, n. 43, p. 22467-22487, 2020.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, v. 864, p. 136, 1964.
- KAWAWAKI, Tokuhisa; NEGISHI, Yuichi; KAWASAKI, Hideya. Photo/electrocatalysis and photosensitization using metal nanoclusters for green energy and medical applications. *Nanoscale advances*, v. 2, n. 1, p. 17-36, 2020.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, v. 40, p. 11331, 1965.
- KOELLING, D. D.; HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, v. 10, n. 16, p. 3107, 1977.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 13115, 1993.
- OOKA, H; HUANG, J; EXNER, Kai S. The sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. *Front. Energy Res.*, v. 9, p. 654460, 2021.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996.
- WANG, Yixuan; FLAD, Heinz-Jürgen; DOLG, Michael. Realistic hybrid model for correlation effects in mercury clusters. *Phys. Rev. B*, v. 61, n. 3, p. 2362, 2000.
- WHITESIDES, G. M. Nanociência, nanotecnologia e química. *Pequeno, Biblioteca Online Wiley*, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005.
- YIN, Peng et al. Sulfur stabilizing metal nanoclusters on carbon at high temperatures. *Nature Com.*, v. 12, n. 1, p. 3135, 2021.
- ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. *Química Nova*, v. 36, p. 1533-1539, 2013.