

ESTUDO COMPUTACIONAL PRELIMINAR DA INTERAÇÃO DE METANO COM
SUBNANOCLUSTERS DE PALÁDIO SUPORTADOS EM FÓSFORO NEGROLUIZ F. S. SOARES¹; WANDERSON S. ARAÚJO²; MATEUS M. FERRER³;
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴¹Universidade Federal de Pelotas – luizfisica4@gmail.com²Universidade Federal de Pelotas – wandersonsouza392@gmail.com³Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com⁴Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A nanociência é uma área de estudo dedicada à investigação de materiais em escala nanométrica ou subnanométrica. O interesse por essa área tem crescido exponencialmente nos últimos anos, em virtude da vasta gama de aplicações em setores diversos, como Biologia, Química, Física, Engenharia, Medicina e Indústria. Entre os inúmeros nanomateriais estudados, destacam-se os nanoclusters (NCs) de metais de transição (MTs), estruturas compostas por agrupamentos de átomos que variam em composição, tamanho e, principalmente, forma. Esses NCs podem ser formados por várias espécies químicas ou por um único elemento, e o número de átomos pode variar desde algumas unidades até milhares, apresentando propriedades consideravelmente diferentes dos materiais em sua forma cristalina (*bulk*).

Os NCs de MTs possuem diversas aplicações, com destaque para a catálise, onde, devido à sua alta reatividade, surgem como alternativas catalíticas promissoras. Esses nanoclusters muitas vezes aumentam a eficiência da reação e reduzem os custos, em comparação com superfícies *bulk* dos mesmos materiais (ANDRIANI, 2020). Entre os NCs de MTs, os de paládio (Pd) merecem atenção especial, dado seu amplo uso em catálise. O Pd é um metal altamente reativo, mas de elevado custo. Assim, o uso de nanoclusters de Pd puro ou em ligas com outros MTs de menor custo representa uma estratégia eficaz para otimizar o desempenho catalítico e reduzir os custos.

O estudo desses materiais pode ser realizado em fase isolada, gasosa, ou em superfícies de suporte, que podem ser compostas por outros MTs, grafeno ou materiais bidimensionais (2D), como borofeno e fósforo negro, entre outros. O fósforo negro (*Black Phosphorus* - BP) é uma forma alotrópica do fósforo que, desde sua redescoberta em 2014, tem despertado grande interesse na comunidade científica devido à sua estrutura e propriedades únicas (CHOI, 2018). Embora seja mais comumente associado a aplicações em semicondutores, graças à sua anisotropia estrutural e à capacidade de ajuste do *gap* de energia, o BP apresenta outras aplicações importantes. Suas propriedades, como alta área superficial, reatividade e a capacidade de ajuste eletrônico, tornam-no um material promissor para diversas áreas, incluindo biomedicina, devido à biocompatibilidade do fósforo, principal constituinte dos ácidos nucleicos (CHOI, 2018). Além disso, o BP se destaca como excelente material para adsorção molecular, podendo também atuar como suporte para NCs de MTs em aplicações catalíticas.

Entre as moléculas de interesse na catálise está o metano (CH₄), um gás de efeito estufa cujo impacto é cerca de 25 vezes maior que o do dióxido de carbono (VERHELST, 2019). Nesse contexto, catalisar a conversão de CH₄ em moléculas

menos prejudiciais ou em produtos de maior valor agregado é uma abordagem promissora para mitigar os efeitos do aquecimento global.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar e caracterizar, por meio de simulações computacionais baseadas em mecânica quântica, a interação entre nanoclusters de Pd e substratos de BP, visando a adsorção molecular de CH₄.

2. METODOLOGIA

Para investigar a interação dos sistemas em nível atomístico, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Kohn; Sham, 1965), que adota a densidade eletrônica como variável fundamental na resolução dos problemas de mecânica quântica. O termo de troca e correlação foi descrito pelo funcional PBE, um funcional da classe GGA (*Generalized Gradient Approximation*), amplamente reconhecido pelo seu balanço entre precisão e custo computacional. Para descrever as interações de longo alcance, empregamos as correções de van der Waals (D3). Além disso, o método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994) foi usado para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham, uma técnica de ondas planas que permite mapear a verdadeira função de onda eletrônica a partir de funções de onda auxiliares.

As simulações foram conduzidas utilizando o pacote computacional *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) (Kresse, 1993). Inicialmente, realizamos a caracterização dos sistemas isolados, incluindo o nanocluster de Pd₄, a molécula de CH₄, e o fósforo negro (BP) nas configurações alfa (*armchair*, com 80 átomos) e beta (*zig-zag*, com 72 átomos). Com base nessas caracterizações, comparamos os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura, validando nosso protocolo de cálculo.

Após a caracterização, realizamos a deposição do nanocluster de Pd₄ nas superfícies de BP nas configurações alfa e beta. Em seguida, procedemos à adsorção da molécula de CH₄ no sistema composto por Pd₄/BP nas duas configurações. Para ambos os processos de deposição e adsorção, conduzimos dinâmicas moleculares *ab-initio*, utilizando técnicas de termalização a 300K e *simulated annealing* (de 300K até 0K) para explorar a superfície de energia potencial e identificar as configurações mais favoráveis.

A partir da seleção das configurações mais promissoras, realizamos uma otimização estrutural com alta precisão. Em seguida, analisamos as principais propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos sistemas otimizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio do protocolo de cálculo adotado, realizamos a caracterização dos sistemas isolados, conforme ilustrado na Figura 1(a). Nessa figura, são apresentadas as configurações estruturais dos sistemas isolados, juntamente com os valores das energias de ligação, que nos permitiram avaliar a estabilidade dessas estruturas. Observamos uma diferença mínima nas energias de ligação dos dois substratos analisados, indicando que ambos são igualmente estáveis do ponto de vista do parâmetro de energia de ligação (E_b).

Na Figura 1(b), mostramos as configurações estruturais relativas à adsorção da molécula de CH₄ em sistemas compostos por NCs de Pd suportados nos substratos de fósforo negro. No substrato alfa, as duas configurações de adsorção mais promissoras (configurações 1 e 2) revelam que, na configuração 1, a molécula

de CH₄ é adsorvida preferencialmente no sítio de Pd, enquanto, na configuração 2, essa preferência não foi observada. No substrato beta, as configurações 3 e 4 indicam uma adsorção similar, com a molécula de CH₄ tendendo a se adsorver próxima ao sítio de Pd em ambas as configurações.

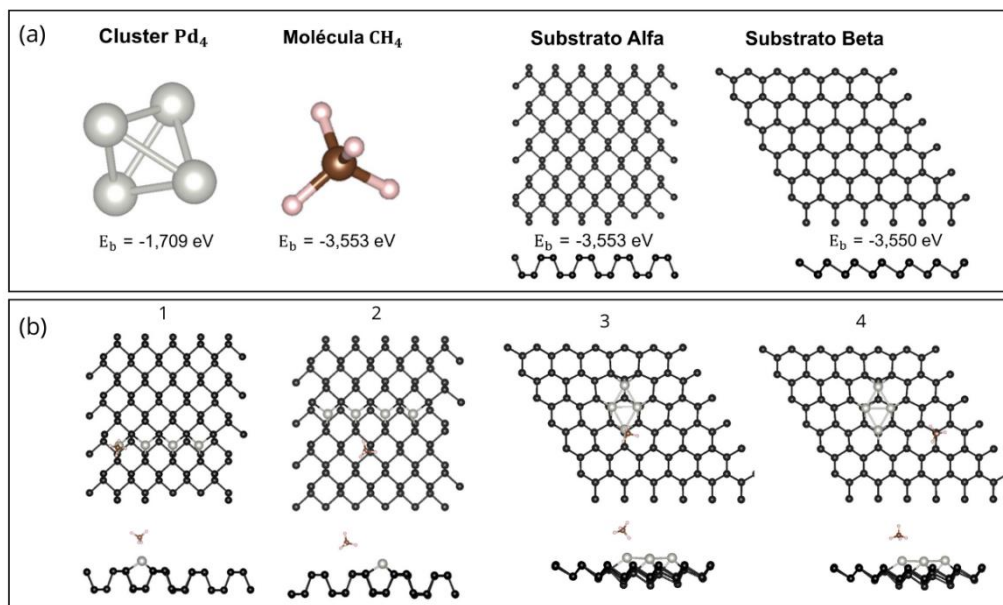


Figura 1: (a) Configuração estrutural dos sistemas isolados com suas respectivas energias de ligação. (b) As duas configurações mais estáveis das adsorções no substrato alfa (1 e 2) e beta (3 e 4).

As propriedades fundamentais das estruturas mostradas na Figura 1(b) são apresentadas e comparadas na Tabela 1. No substrato alfa, observamos que a adsorção no sítio de Pd afeta diretamente a energia de adsorção (E_{ad}). Na configuração 1, a energia de adsorção foi de -0,237 eV, enquanto, na configuração 2, onde não foi observada a preferência pelo sítio de Pd, o valor de E_{ad} foi de somente -0,141 eV. Para o substrato beta, embora ambas as configurações (3 e 4) indiquem uma preferência pela adsorção ao redor do sítio de Pd, ainda assim houve uma diferença nos valores de energia de adsorção: na configuração 3, obtivemos E_{ad} -0,184 eV, e na configuração 4, de -0,108 eV.

Configurações	1	2	3	4
E_{ad} (eV)	-0,237	-0,141	-0,184	-0,108
d_{min} (Å)	2,298	3,437	2,196	3,522
m_{tot} (μ_B)	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 1: Tabela com os valores para a energia de adsorção, E_{ad} , distância mínima substrato-molécula, d_{min} , e momento magnético total, m_{tot} .

Adicionalmente, notamos que a distância mínima entre o substrato e a molécula de CH₄ segue um padrão semelhante ao das energias de adsorção. As configurações 1 e 3, que apresentam maiores energias de adsorção, também mostram distâncias menores entre o substrato e a molécula, o que corrobora com a maior interação observada. Nenhum dos sistemas analisados apresentou

momento magnético total, reforçando a natureza não magnética desses sistemas após a adsorção do CH₄.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos um estudo detalhado da caracterização de sistemas candidatos a catalisadores e da adsorção de CH₄ em substratos contendo nanoclusters de paládio suportados em superfícies de fósforo negro. Os resultados indicam que a adsorção nos sítios de paládio é a mais eficiente, proporcionando maior estabilidade ao sistema. As distâncias observadas entre o substrato e a molécula de CH₄ variaram entre 2,2 Å e 3,5 Å, e nenhum dos sistemas analisados apresentou momento magnético total, corroborando a natureza não magnética das configurações estudadas.

Como perspectiva futura, planejamos investigar a adsorção de CH₄ em nanoclusters de paládio em fase gasosa e em substratos puros, com o objetivo de comparar os efeitos da combinação entre nanoclusters e o substrato de fósforo negro. Além disso, pretendemos expandir o estudo para incluir a adsorção sobre outros metais de transição, o que poderá oferecer uma visão mais ampla sobre as interações entre essas estruturas e suas potenciais aplicações.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIANI, Karla Furtado; MUCELINI, Johnatan; DA SILVA, Juarez 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, p. 117790, 2020.

CHOI, Jane Ru et al. Black phosphorus and its biomedical applications. **Theranostics**, v. 8, n. 4, p. 1005, 2018.

VERHELST, Sebastian et al. Methanol as a fuel for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 70, p. 43-88, 2019.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965

BLÖCHL, Peter E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.