

ESTUDO DFT DA ADSORÇÃO DE MOLECULAR DE HIDROGÊNIO EM NANoclusters BINÁRIOS À BASE DE COBRE

JESUS F. PAZ¹; WANDERSON S. ARAÚJO²; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI³

¹*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física — pazzje08@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física —
wandersonsouza392@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física — mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia têm desempenhado um papel de destaque nas últimas décadas, despertando crescente interesse de cientistas em diferentes áreas do conhecimento. Por se tratar de uma área bastante interdisciplinar, suas aplicações abrangem a física, engenharia, química, medicina, entre outras áreas. Em suma, a nanociência trabalha com manipulação da matéria em escala nanométrica ($1\text{ nanômetro} = 10^{-9}\text{ m}$) e, no contexto da física e da química se destaca pelo surgimento de propriedades únicas, que diferem de suas estruturas cristalinas, os *bulks* (BATISTA, 2020).

Essas propriedades únicas vêm possibilitando avanços em áreas como a catálise, síntese de novos materiais e desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes. Para compreender essas aplicações, é necessário explorar a escala atômica e, mais especificamente, os sistemas nanométricos formados por aglomerados de átomos. Entre eles, os metais de transição (MTs) apresentam papel relevante devido à sua elevada reatividade e potencial para promover processos catalíticos mais eficientes, sobretudo quando combinados a outros elementos.

Clusters, nanoclusters (NCs) e nanopartículas (NPs) consistem em aglomerados de átomos que podem variar desde poucas unidades atômicas até milhares de átomos. Eles podem ser classificados como unários, quando formados por um único elemento químico, ou binários, quando compostos por dois ou mais elementos (FERRANDO, 2008). NCs de MTs têm sido amplamente estudados devido à possibilidade de melhorar propriedades físico-químicas e otimizar reações catalíticas.

Neste trabalho, serão investigados nanoclusters binários, com foco na análise de sua geometria e estabilidade após a adsorção de uma molécula de hidrogênio (H_2) em diferentes sítios da estrutura. Serão abordados os mecanismos de adsorção e o impacto dessas interações no desempenho catalítico do sistema. Para este trabalho, fizemos uso de uma liga metálica, tendo o elemento cobre como base das ligas. A escolha do cobre deve-se à sua ampla disponibilidade, baixo custo, propriedades eletrônicas e térmicas favoráveis, além da capacidade de formar ligas com outros MTs, potencializando suas aplicações catalíticas.

2. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho contou com o uso de programas computacionais, nos quais os cálculos atomísticos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme estabelecido por Hohenberg e Kohn (1964) e Kohn e Sham (1965). O funcional de troca e correlação foi descrito utilizando a parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), com a inclusão da correção de van der Waals segundo o modelo PBE+D3 de Grimme, a fim de representar adequadamente as interações de longo alcance. As otimizações estruturais e os cálculos de energia foram realizados com o pacote computacional VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*), desenvolvido por Kresse et al. (1993, 1996), que utiliza o método PAW (*Projector Augmented Wave*) para representar os orbitais de Kohn-Sham.

Foi realizado neste trabalho a adsorção de H_2 em nanoclusters de uma liga metálica baseada em cobre dos seguintes sistemas (CuAg, CuCd, CuPd, CuRh e CuRu) de 2, 4 e 6 átomos compostos por 50% de cada elemento. Para essa avaliação inicial, analisamos a estrutura final da adsorção, calculamos a energia de ligação dos sistemas e calculamos também a energia de adsorção, considerando posições de adsorção do tipo **top** (sobre um único átomo), **bridge** (entre dois átomos) e **hollow** (sobre três ou mais átomos). Para a confecção dos gráficos, utilizamos a linguagem Python.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podemos observar, na Figura 1, as configurações de menor energia dos sistemas adsorvidos. Para a adsorção nos NCs de 2 átomos, é possível notar que o sítio de adsorção preferencial é o sítio *bridge*, no qual a molécula se posiciona entre os dois átomos do cluster. Para a adsorção nos clusteres de 4 átomos, observa-se uma variação: os dois átomos de H da molécula se adsorveram no sítio *top* de um dos átomos de cobre para os sistemas CuAg e CuCd; no sistema CuPd, a adsorção ocorreu em um sítio *bridge* entre dois átomos de Cu; e, para CuRh e CuRu, a adsorção foi do tipo *bridge* entre os átomos de Rh e Ru. Já para as adsorções nos NCs de 6 átomos, há predominância do sítio *hollow*, sendo a única exceção o sistema CuRu, no qual a adsorção ocorre em um sítio *bridge* entre átomos de Ru.

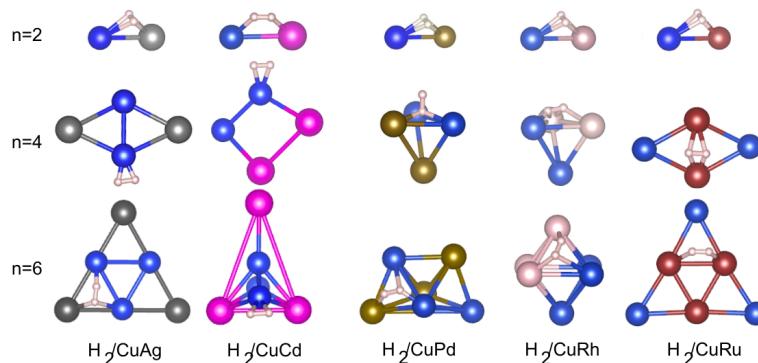


Figura 1: Configurações de menor energia da adsorção do H_2 em nanoclusters bimetálicos de 2, 4 e 6 átomos.

Na Figura 2, podemos observar uma análise energética das adsorções, onde analisamos a energia de ligação, que foi calculada usando a equação $E_b = (E_{clu}^{tot} - nE_{Cu} - mE_{MT})/(n + m)$, onde n é o número de átomos de Cu e m é o número de átomos de MT. Foi calculado também a energia de adsorção dos sistemas a partir da equação, $E_{ad} = E_{H_2clu}^{tot} - E_{clu}^{tot} - E_{H_2}^{tot}$, para avaliar o quanto favorável é a adsorção nos sistemas estudados.

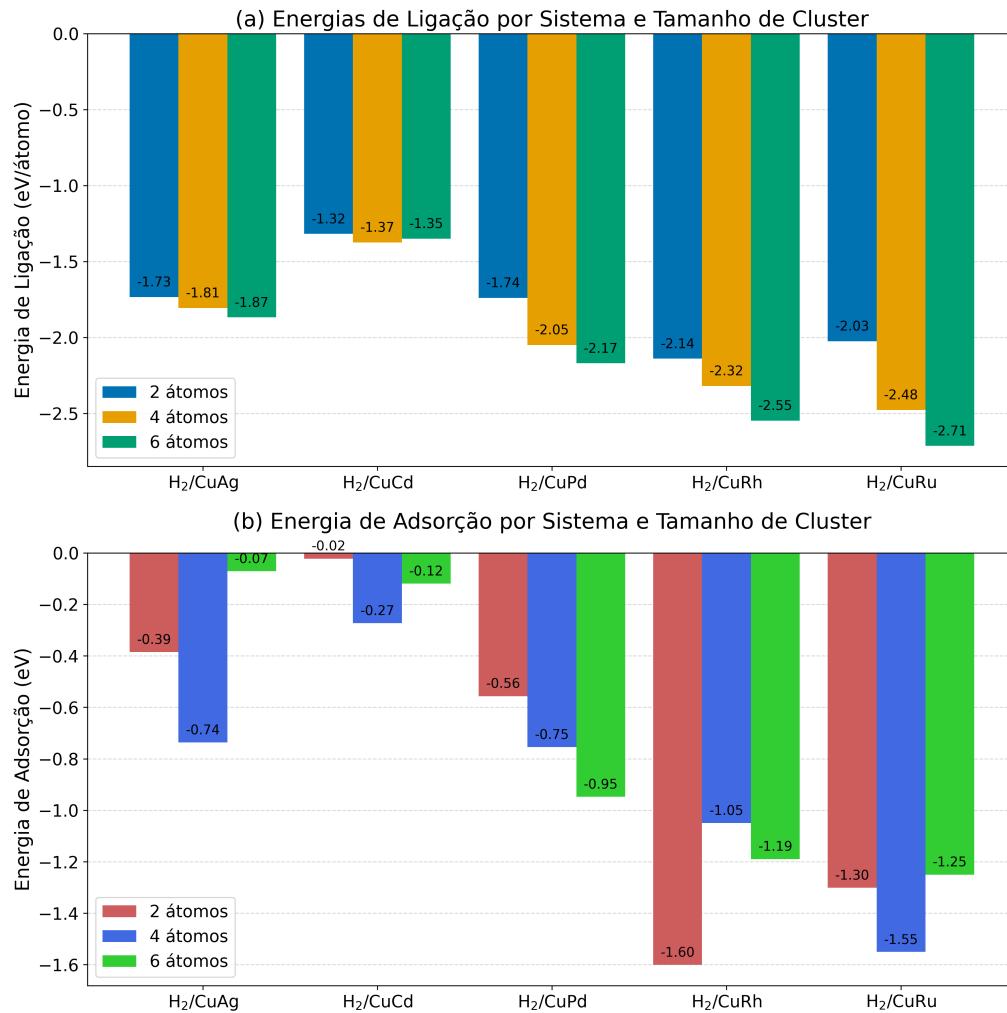


Figura 2: (a) Energia de ligação por átomo dos sistemas adsorvidos. (b) Energia de adsorção dos sistemas.

A análise dos dados obtidos na Figura 2 (a) revela que, para todos os sistemas investigados, a energia de ligação por átomo tende a se tornar mais negativa à medida que o tamanho dos NCs aumenta de 2 para 4 e 6 átomos, indicando ganho de estabilidade estrutural com o crescimento do sistema. Entre os sistemas estudados, o CuCd apresenta-se consistentemente como o menos estável, com as menores magnitudes de energias em todos os tamanhos, enquanto CuRu e CuRh exibem os valores com maior magnitude. Observa-se ainda que, em CuAg e CuCd, a variação da energia de ligação entre 2 e 6 átomos é pouco significativa, ao passo que, para CuRh e CuRu, a estabilidade aumenta substancialmente, o que pode ter impacto relevante em aplicações catalíticas. Por fim, destaca-se que, embora

energias de ligação mais negativas indiquem maior estabilidade, também podem implicar adsorção mais forte do H₂, o que nem sempre é favorável para a etapa de liberação do produto na catálise.

Ao analisar os resultados da energia de adsorção representadas na Figura 2 (b), podemos observar que, diferentemente de (a), não há um padrão muito claro entre os sistemas, mostrando que a interação aumenta de acordo com o aumento do tamanho do cluster; apenas o sistema H₂/CuPd demonstra esse comportamento. O sistema H₂/CuCd foi o que apresentou as menores magnitudes de energia, demonstrando uma interação fraca, ou seja, baixa afinidade com o H₂. Os sistemas H₂/CuRh e H₂/CuRu são conhecidos por terem forte interação com o H₂ e foram os que apresentaram maior magnitude energética em todas as configurações (2, 4 e 6 átomos). Analisando as interações H₂–cluster, observa-se que magnitudes menores de E_{ad} estão associados à fisssorção, enquanto valores mais elevados indicam quimissorção. No contexto catalítico, é desejável que a interação entre adsorvente e adsorbato não seja excessivamente fraca, para garantir a ativação da molécula, mas também não excessivamente forte, a fim de evitar a desativação do sítio ativo.

4. CONCLUSÕES

Por meio deste estudo podemos notar uma gama de resultados diferentes, onde a composição, a geometria e o número de átomos têm influência direta na interação com a molécula a ser adsorvida, neste trabalho o H₂. A análise das energias de ligação mostrou que o aumento do número de átomos tende a favorecer a estabilidade, especialmente nos sistemas CuRh e CuRu, que apresentaram os maiores ganhos com o crescimento do cluster. Em contrapartida, o sistema CuCd manteve-se como o menos estável em todas as configurações. No que se refere à energia de adsorção, o resultado foi ainda mais diverso sem necessariamente seguir o padrão de crescimento do cluster. Os resultados onde a energia de adsorção foi muito próxima de zero, como o que ocorreu em H₂/CuCd, indicam fraca interação, o que pode dificultar o uso em catálise. Porém, resultados em que a magnitude da energia de adsorção é alta, como em H₂/CuRh, podem indicar forte interação, o que pode vir a dificultar uma separação do produto na catálise. Ou seja, a escolha da liga e do tamanho do cluster deve ser otimizada, de modo a equilibrar estabilidade estrutural e força de adsorção para maximizar a eficiência da adsorção.

REFERÊNCIAS

- FERRANDO, Riccardo; JELLINEK, Julius; JOHNSTON, Roy L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.
- BATISTA, Krys Elly de Araújo. **Estudo Computacional de Primeiros Princípios dos Efeitos de Ligantes nas Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas de Nanoclusters e Nanoligas**. 2020.
- BALETTO, Francesca; FERRANDO, Riccardo. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371-423, 2005.