

## ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIES FUNCIONALIZADAS DE $TiX_2$ ( $X = O, S, Se, Te$ )

TULIO GNOATTO GRISON<sup>1</sup>; DIEGO GUEDES-SOBRINHO<sup>2</sup>; MAURÍCIO  
JEOMAR PIOTROWSKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [tulioggrison1@gmail.com](mailto:tulioggrison1@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química – [guedes.sobrinho.d@gmail.com](mailto:guedes.sobrinho.d@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – [mauriciomjp@gmail.com](mailto:mauriciomjp@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo sistemático das reações químicas envolvendo catalisadores (substâncias que participam do processo sem serem consumidas) remonta ao início do século XIX, quando foi cunhado o termo catálise. Nos primórdios, os estudos eram essencialmente empíricos, sem uma compreensão detalhada dos mecanismos subjacentes (ERTL; FREUND, 1999).

Inicialmente, a atenção se concentrou na catálise homogênea, caracterizada por sistemas gasosos ou líquidos formados por moléculas simples, cujos processos apresentam menor complexidade. Posteriormente, com o desenvolvimento da catálise heterogênea, envolvendo diferentes fases, incluindo sólidos, técnicas da física do estado sólido, como Difração de Raios X, modelos de estrutura atômica e os primeiros modelos de elétrons em metais, passaram a ser aplicadas para elucidar os mecanismos catalíticos (STEVIE; DONLEY, 2020).

O avanço no estudo de nanomateriais impulsionou significativamente o campo da catálise, permitindo otimizar reações químicas e explorar novos fenômenos decorrentes da complexidade em escala nanométrica (MUNNIK; DE JONGH, 2015). Na catálise heterogênea moderna, amplamente empregada na indústria química, a atividade catalítica ocorre na superfície de catalisadores sólidos. A redução do tamanho das partículas para a escala nanométrica, ou até mesmo ao nível de átomos isolados, aumenta a razão área superficial-volume, otimizando a eficiência catalítica (LIU; CORMA, 2018).

Nanoclusters metálicos, geralmente formados por metais de transição (MTs), quando suportados sobre óxidos, formam catalisadores multicomponentes, que frequentemente apresentam desempenho superior aos sistemas de componente único (RODRIGUEZ et al., 2016; XU et al., 2024). Nesses sistemas, tamanho, composição e orientação das partículas influenciam fortemente as propriedades eletrônicas, podendo modificar o comportamento metálico para semicondutor ou gerar níveis de energia discretos, impactando transporte de carga e desempenho catalítico.

Entre os catalisadores metal-óxido, destacam-se os sistemas metal/óxido e óxido/metal, nos quais as interações metal-suporte (MSI) e óxido-metal (OMI) desempenham papel crucial. Enquanto a MSI já foi amplamente estudada, a OMI permanece menos explorada (RODRIGUEZ et al., 2016; XU et al., 2024). A interação metal-suporte forte (SMSI), descrita inicialmente em 1978 (TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978), envolve transferência de carga e modificações estruturais que afetam a quimiossorção. Estudos recentes, contudo, indicam que a SMSI pode ser mais complexa, apresentando diferentes mecanismos de formação e oferecendo novas oportunidades de otimização (SUN et al., 2023).

Entre os óxidos metálicos, o  $\text{TiO}_2$  se destaca por suas propriedades únicas, elevada estabilidade química, baixa toxicidade e versatilidade, sendo considerado um catalisador verde (LI et al., 2014; REDDY et al., 2021). Suas principais fases são anatase, rutilo e brookita, com o rutilo sendo a mais estável e a anatase apresentando maior reatividade, especialmente em escala nanométrica.

Neste contexto, este trabalho propõe investigar os mecanismos de interação metal-suporte em sistemas contendo átomos isolados e nanoclusters metálicos (1-15 átomos) suportados em  $\text{TiO}_2$ , considerando modificações químicas por substituição de átomos de oxigênio por S, Se e Te. A abordagem metodológica envolve cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Dinâmica Molecular *Ab Initio* (AIMD). O objetivo central é otimizar as interações metal-suporte, com ênfase na SMSI, e compreender os mecanismos que regulam tais interações, visando aprimorar as propriedades catalíticas e ampliar o potencial de aplicações tecnológicas.

## 2. METODOLOGIA

Os cálculos computacionais foram realizados com base na DFT, utilizando a versão 6 do código VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). O VASP emprega ondas planas para expandir os orbitais de Kohn-Sham, o que o torna eficiente para a descrição de sólidos cristalinos periódicos. Para a simulação dos sistemas, aplicaram-se condições de contorno periódicas nas três direções espaciais. No caso das superfícies, foi inserida uma região de vácuo ao longo da direção normal para evitar interações espúrias entre imagens periódicas. Para os clusters, o vácuo foi inserido nas três direções. A descrição dos elétrons do sistema foi feita com o método de projetores de onda aumentada (PAW) (BLÖCHL, 1994), considerando caroço congelado. Testes de convergência em energia determinaram os parâmetros de energia de corte das ondas planas e o número adequado de pontos-**k** para cada fase do material estudado. O funcional de troca e correlação adotado foi o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), acrescido da correção de van der Waals do tipo D3 (GRIMME, 2010) para melhor descrição das interações de longo alcance nos sistemas cluster-superfície. A seleção das superfícies foi guiada pelo critério de energia de coesão. A espessura mínima adotada para as camadas foi de 10 Å, acompanhada por uma região de vácuo de 20 Å. As geometrias dos sistemas (*bulk*, superfície e cluster) foram relaxadas separadamente antes do estudo de adsorção, que partiu dessas estruturas otimizadas. Por fim, as espécies químicas dos clusters de MTs foram selecionadas abrangendo elementos das séries 3d, 4d e 5d, com base em levantamento bibliográfico que identificou os candidatos mais promissores para formação de clusters suportados voltados a aplicações catalíticas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas para as estruturas *bulk* indicam que os compostos  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$  e  $\text{TiTe}_2$  apresentam energias de coesão por átomo superiores às do  $\text{TiO}_2$ , evidenciando que, embora possuam estabilidade ligeiramente inferior, ainda permanecem dentro da faixa típica de compostos termodinamicamente estáveis. A Figura 1 apresenta as estruturas rutilo para os sistemas  $\text{TiX}_2$ , onde  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$  e  $\text{Te}$ , tanto na forma *bulk* quanto nas superfícies (2x2x1), bem como o comparativo das respectivas energias de coesão das estruturas mais estáveis.

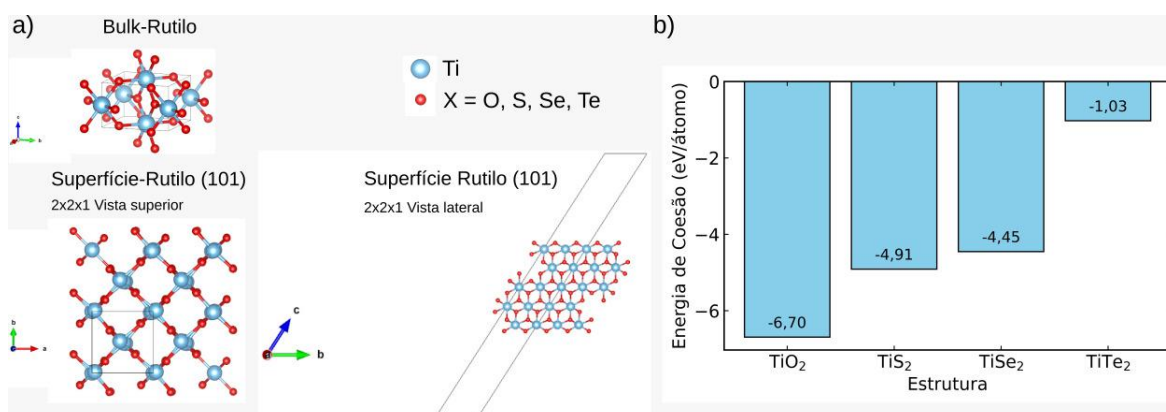


Figura 1: a) Estruturas para o *bulk* e superfície (2x2x1) dos sistemas TiX<sub>2</sub>: rutilo e rutilo (101), respectivamente, onde a superfície é apresentada em vista superior e lateral (para evidenciar a região de vácuo). b) Comparativo da energia de coesão para os sistemas mais estáveis de TiX<sub>2</sub>, onde X = O, S, Se e Te.

Para o TiO<sub>2</sub>, as três fases: anatase, rutilo e brookita apresentaram energias de coesão próximas, com diferenças da ordem de dezenas de meV/átomo, sendo a anatase ligeiramente mais estável. A substituição de oxigênio por S, Se ou Te promove uma redução sistemática na magnitude das energias de coesão, efeito associado ao enfraquecimento das ligações Ti-X devido ao aumento do raio iônico e à menor eletronegatividade dos calcogênios mais pesados.

Entre os sistemas funcionalizados, os resultados mostram tendências distintas. Para TiS<sub>2</sub>, a fase rutilo é mais estável que a anatase por aproximadamente 45 meV/átomo. Para TiSe<sub>2</sub>, rutilo torna-se fortemente favorecido, enquanto a fase anatase apresenta instabilidade significativa. Por fim, para TiTe<sub>2</sub>, ocorre inversão de estabilidade, com anatase mais favorável que rutilo, que exibe valores de coesão extremamente baixos.

Do ponto de vista estrutural, constatou-se expansão progressiva das constantes de rede e volumes ao longo da série TiS<sub>2</sub> → TiSe<sub>2</sub> → TiTe<sub>2</sub>, como esperado pelo aumento do raio iônico. Entretanto, casos específicos, como TiSe<sub>2</sub> anatase e TiTe<sub>2</sub> rutilo, exibiram volumes anormalmente elevados, acompanhados da perda da simetria cristalina original durante o processo de relaxação, refletindo menor estabilidade energética. Esses resultados sugerem que certas combinações de fase e funcionalização (por exemplo, anatase-Se e rutilo-Te) não são estruturalmente viáveis, apresentando forte tendência à reconstrução ou colapso estrutural.

Além disso, as energias de coesão obtidas para as superfícies funcionalizadas apresentaram valores próximos aos das superfícies puras de TiO<sub>2</sub>, com diferenças típicas de ~0,1 eV. Tal resultado indica que a substituição química não compromete significativamente a estabilidade global das superfícies, embora promova mudanças sutis que podem impactar propriedades eletrônicas e catalíticas.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a funcionalização do TiO<sub>2</sub> com calcogênios mais pesados (S, Se e Te) altera significativamente as energias de coesão e a estabilidade relativa das fases anatase e rutilo, evidenciando que certas combinações (como TiSe<sub>2</sub> - anatase e TiTe<sub>2</sub> - rutilo) apresentam instabilidade estrutural marcante. Observou-se também que, apesar de pequenas variações na

energia de coesão das superfícies funcionalizadas em relação ao TiO<sub>2</sub> puro (~0,1 eV), a integridade estrutural global foi preservada para a maioria dos sistemas. Estes resultados indicam que novas combinações químicas podem ser exploradas para a síntese de materiais com propriedades ajustadas, visando otimizar desempenho catalítico ou viabilizar novas aplicações em catálise heterogênea e tecnologias correlatas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ERTL, G.; FREUND, H. Catalysis and surface science. **Physics Today**, v. 52, n. 1, p. 32-38, 1999.
- STEVIE, F. A.; DONLEY, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 38, n. 6, 2020.
- MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.
- LIU, L.; CORMA, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 10, p. 4981-5079, 2018.
- RODRIGUEZ, J. A. et al. Inverse oxide/metal catalysts in fundamental studies and practical applications: a perspective of recent developments. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 13, p. 2627-2639, 2016.
- XU, M. et al. Renaissance of strong metal-support interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, n. 4, p. 2290-2307, 2024.
- TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, p. 170, 1978.
- SUN, Y.; YANG, Z.; DAI, S. Nonclassical Strong Metal-Support Interactions for Enhanced Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, n. 9, p. 2364-2377, 2023.
- REDDY, P. V. G. et al. A review on multicomponent reactions catalysed by zero-dimensional/one-dimensional titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials: Promising green methodologies in organic chemistry. **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111603, 2021.
- LI, W. et al. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 36959-36966, 2014.
- 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.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letter**, v. 77, p. 3868, 1996.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.