
Título em Português: Investigação e comparação por DFT da ativação de CO₂ em sistemas (WS₂)₁₆ com e sem um átomo de Fe adsorvido
Título em Inglês: a dft investigation and comparison of co₂ activation on (ws₂)₁₆ with and without fe adatom
Área de Pesquisa: Físico-Química
Palavras Chave: DFT - Dicalcogeneto - Redução de CO₂
Ag. Financiadora do Projeto: FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
Projeto: Iniciação Científica
Unidade de Apresentação: Instituto de Química de São Carlos
Departamento:
Validado em: 30/09/2020

Autor:

Nome: Henrique Alves Bacco Fonseca
Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade:

Orientador:

Nome: Juarez Lopes Ferreira da Silva
Unidade: Instituto de Química de São Carlos

Instituição: Universidade de São Paulo

Colaborador:

Nome: Lucas Garcia Verga

Instituição: Instituto de Química de São Carlos

Colaborador:

Nome: Augusto Cesar Huppes da Silva

Instituição: Instituto de Química de São Carlos

Resumo do Trabalho em português:



Investigação e comparação por DFT da ativação de CO₂ em sistemas (WS₂)₁₆ com e sem um átomo de Fe adsorvido

Henrique A. B. Fonseca*, Augusto C.H. da Silva, Lucas G. Verga,

Juarez L. F. da Silva

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP)

*henrique.alves.fonseca@usp.br

Objetivos

A retirada e transformação do CO₂ atmosférico para novos materiais é uma possível solução para as mudanças climáticas causadas por ações antropogênicas, visto que apenas interromper a emissão implica em uma demora de vários anos para que se estabilize o equilíbrio de seu ciclo natural.^[1] Dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais (DMTs 2D) são materiais utilizados em várias aplicações e possíveis candidatos para a redução de CO₂, permitindo uma rota artificial para o ciclo do carbono e armazenamento de energia ao mesmo tempo.^[2] Essa gama de aplicações é devido às diferentes propriedades que esse material pode apresentar por meio do controle de suas características eletrônicas e estruturais.^[3,4]

Métodos e Procedimentos

Cálculos eletrônicos e estruturais foram realizados utilizando o pacote computacional *FHI-aims*, baseado na teoria do funcional da densidade (*DFT*). Para isso foram utilizados o funcional de troca e correlação PBE e conjunto de funções mínimas *light-tier 2* (terminologia do próprio *FHI-aims*). As estruturas estequiométricas utilizadas foram geradas por meio do protocolo *tree-growth* (*TG*) combinado com o algoritmo modificado das distâncias euclidianas similares (*ESD*).

Resultados

A estabilização do nanofloco de (WS₂)₁₆ se dá em sua configuração 1T* (frente às fases 2H e 1T) devido principalmente ao seu tamanho, onde há uma maior contribuição da energia de

borda, além do mecanismo de distorção de Peierls observado. Os átomos de ferro são adsorvidos na região da borda com coordenação *bridge*, *top^W* e *hollow*, sendo essa última a representação das estruturas de mais baixas energias. A adsorção do Fe contribui para uma diminuição (controle) no HOMO-LUMO *gap* da estrutura e para o surgimento da contribuição do orbital *d* do ferro nos orbitais de fronteira, informação importante para a investigação da ligação do CO₂ sob os sistemas. Além disso, como se trata de um nanofloco e não de uma monocamada os átomos de tungstênio não se encontram expostos, com exceção dos átomos na borda de menor coordenação, local onde o CO₂ foi ativado, nas estruturas contendo ou não átomo de Fe adsorvido.

Conclusões

A molécula de CO₂ é ativada em sistemas (WS₂)₁₆ e Fe/(WS₂)₁₆ em altas energias totais relativas, com exceção do nanofloco com Fe adsorvido com 0,16 eV, onde a molécula de CO₂ é ativada em sua configuração de mais baixa energia.

Referências Bibliográficas

- [1] Solomon, S.; Plattner, G.K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. PNAS 2009, 106, 1704-1709.
- [2] Xie, Y.; Li, X.; Wang, Y.; Li, B.; Yang, L.; Zhao, N.; Liu, M.; Wang, X.; Yu, Y.; Liu, J. M.; Applied Surface Science 2020, 143964, 0169-4332.
- [3] Besse, R.; Caturello, N. A. M. S.; Bastos, C. M. O.; Guedes-Sobrinho, D.; Lima, M. P.; Sipahi, G. M.; Da Silva, J. L. F. J. Phys. Chem. 2018, 122, 20483-20488.
- [4] Caturello, N. A. M. S.; Besse, R.; Da Silva, A. C. H.; Guedes-Sobrinho, D.; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. J. Phys. Chem. 2018, 122, 27059-27069.