

ESTUDO *AB INITIO* DA INTERAÇÃO DE CO₂ COM SUPERFÍCIES DE Ni, Pd e Pt.

Eduardo O. Bartaquim, Paulo C. D. Mendes e Juarez L. F. Da Silva.

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP.

eduardoedu17@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho é compreender a interação de CO₂ com as superfícies (100), (110) e (111) de Ni, Pd e Pt, visando avançar o conhecimento referente à sua conversão em produtos de maior valor econômico.

Métodos e Procedimentos

Para estudar a adsorção de CO₂ foi utilizada a mecânica quântica baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), conforme implementada no código VASP, sendo todos os cálculos feitos no cluster computacional local do grupo QTnano. No formalismo da DFT a forma da energia de troca-correlação é desconhecida, logo é necessário fazer aproximações para este termo, sendo assim, foi selecionada a aproximação feita por Perdew Burke Ernzerhof (PBE), a revisão de Grime do PBE que inclui interações de van der Waals na aproximação (PBE+D3) e a correção para sólidos (PBE_{sol}) e obteve-se com os três funcionais o parâmetro de rede e a energia de coesão dos cristais fcc de Ni, Pd e Pt.

Definido a aproximação para a energia de troca-correlação, foram feitas otimizações estruturais para o CO₂ e para as superfícies (100), (110) e (111) de Ni, Pd e Pt, sendo os parâmetros computacionais definidos variando os valores destes principais parâmetros e estudando a convergência de propriedades como o parâmetro de rede.

Resultados

O cálculo com os diferentes funcionais de troca-correlação, mostrou que o PBE+D3 sofreu desvios menos severos para a energia

de coesão do que o PBE_{sol} em relação aos dados experimentais da literatura, e além disso o D3 estimou com menos desvios o parâmetro de rede que o PBE puro, sendo portanto o PBE+D3 a aproximação escolhida para os demais estudos.

Do estudo das superfícies, obteve-se a energia de superfície, que é a energia necessária para se formar a superfície, e os dados mostraram que os planos mais fechados como Pt(111) são mais estáveis que os abertos como Pt(100), fato explicado pela maior coordenação dos átomos nos cortes mais fechados.^{1,2}

Por fim, os estudos para o CO₂ confirmaram uma estrutura linear com comprimentos de ligação iguais a 1,17 Å, ângulo OCO igual a 179,99°, e três modos vibracionais, respectivamente estiramento assimétrico com frequência igual 2361,67 cm⁻¹, estiramento simétrico cuja frequência obtida foi 1328,02 cm⁻¹ e deformação angular de frequência igual a 640,91 cm⁻¹.

Conclusões

O estudo mostrou que os planos mais fechados de cristais fcc de Ni, Pd e Pt são mais estáveis que os cortes abertos. Ter obtido tal informação junto com as propriedades do CO₂ é um passo vital para se entender a interação entre os sistemas.

Referências Bibliográficas

1. Da Silva, J. L. F. *Phys. Rev. B*, **71**, 195416 (2005).
2. Tereshchuk, P.; Chaves, A. S.; Da Silva, J. L. F. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15251-15259 (2014).