

Estudo das Propriedades Estruturais e Energéticas de Nanoligas Formadas por $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ via Cálculos de Dinâmica Molecular

Mylena N. Santos

Tuanan C. Lourenço, Juarez L. F. Da Silva

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

mylenansantos@usp.br

Objetivos

A conversão de CO_2 em combustíveis como o metanol com o uso de catalisadores como nanopartículas de óxidos metálicos é uma alternativa promissora para diminuir a crescente emissão desse gás. Uma nanopartícula formada pela combinação de dois metais pode ter propriedades melhoradas ou induzidas, e sua aplicação catalítica é favorável frente aos *bulks* análogos. A nanoliga $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ é mais resistente à sinterização e possui redutibilidade do óxido e capacidade de armazenar O_2 melhores do que nanopartículas de CeO_2 , o que se dá por efeitos sinérgicos entre os metais e também pela estrutura única adotada pela nanoliga. Simulações de dinâmica molecular tornam possível a simulação de nanoligas de Ce/ZrO_2 em escala nanométrica, nas quais é possível estabelecer relações entre estrutura e propriedades físico-químicas do material. Assim, neste projeto serão estudadas as propriedades estruturais e energéticas de nanoligas de céria-zircônia de 10 a 30 Å, através de simulações por dinâmica molecular com campo de força clássico (segunda-geração) implementado no pacote de simulação por dinâmica molecular LAMMPS.

Métodos e Procedimentos

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas para nanopartículas de CeO_2 e ZrO_2 usando a abordagem de síntese simulada. O campo de força do tipo Born parametrizado por Grimes *et al.*¹ foi empregado em todas as etapas das simulações, nas quais foi utilizado o modelo de carga total, sendo Cério e Zircônio

+4 e oxigênio -2. Temperatura e pressão foram controladas pelo barostato e termostato de Nosé-Hoover², com tempos de acoplamento de 10 fs. O algoritmo de Verlet foi usado em sua forma velocity-Verlet, com um tempo de integração de 1 fs. As etapas de amorfização e recristalização foram realizadas no ensemble NVT, enquanto a de relaxação foi realizada no ensemble NpT a 1 bar. Todas as simulações foram realizadas utilizando o LAMMPS. As análises e preparação das estruturas iniciais foram realizadas com o auxílio de pacotes externos: os softwares TRAVIS, ATOMSK e OVITO, além de códigos internos. A etapa de relaxação foi realizada a 300 K, enquanto a de amorfização foi executada até uma temperatura entre 8000 e 10500 K. Após esta etapa, a temperatura foi abaixada até 0 K em uma simulação de 112 ns para se obter a recristalização das nanopartículas.

A Figura 1 resume todas as etapas para a produção e a análise de todas as nanopartículas até então.

Resultados

Antes da produção das nanopartículas em si, foi realizado um treinamento da técnica de simulação e de todos os softwares necessários. Ao fim do treinamento, foi definido o raio de corte de 50 Å para as interações não-ligadas. Com a abordagem de síntese simulada foi possível gerar nanopartículas com menos de 100 átomos, o que afirma a qualidade do protocolo de simulação e do campo de força empregado. A fim de verificar a relação entre o tamanho das nanopartículas e suas propriedades, foram simulados os sistemas com 96, 120, 168, 216, 324, 420, 594 e 768

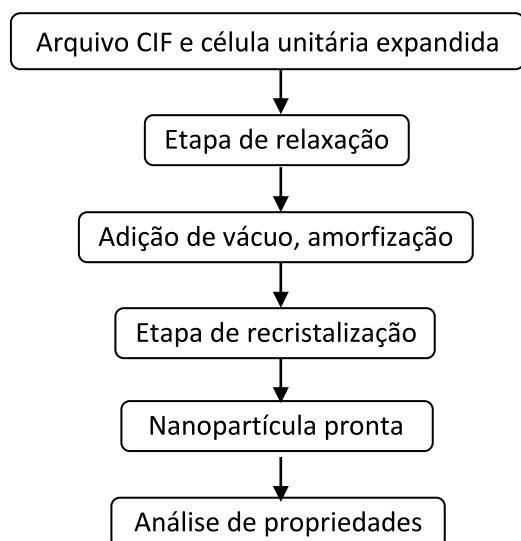


Figura 1: Fluxograma detalhando o procedimento de Síntese Simulada.

átomos (sendo eles $M_{32}O_{64}$, $M_{40}O_{80}$, $M_{56}O_{112}$, $M_{72}O_{144}$, $M_{108}O_{216}$, $M_{140}O_{280}$, $M_{198}O_{396}$, $M_{256}O_{512}$, $M = Ce, Zr$) para CeO_2 e ZrO_2 puros. Para as misturas binárias os tamanhos variam entre 96 e 216 átomos sendo 20, 40, 60, 80% de Zr^{+4} as composições. No caso da Céria, para as nanopartículas maiores que $Ce_{72}O_{144}$ pôde-se observar a presença do plano cristalino mais estável (111) em relação à fase de *bulk*^{3,4}. Os sistemas menores apresentaram um mesmo ordenamento local, e os maiores foram se aproximando de octaedros truncados, como na fase de *bulk* do material. Sobre as $g(r)$ s, os picos das interações foram encontrados nas mesmas regiões para todos os sistemas, indicando a ocorrência de um mesmo ordenamento local independente do tamanho. Um ordenamento mais definido, com arranjo local semelhante à estrutura cristalina da Fluorita ocorre a partir do sistema $Ce_{72}O_{144}$. À medida que o tamanho dos sistemas aumenta, os números médios de coordenação se aproximam dos valores da fase de *bulk*. Quanto aos ângulos das interações $O^{2-}-Ce^{+4}-O^{2-}$ obtidos, para as partículas maiores que $Ce_{72}O_{144}$ observa-se uma distribuição mais definida dos ângulos de 45, 110 e 180°, o que confirma o surgimento da estrutura cristalina da Fluorita, enquanto para os sistemas menores não há picos de 180°. No caso das nanopartículas de ZrO_2 , nota-se o mesmo ordenamento local, mas o plano mencionado

passa a aparecer a partir do sistema $Zr_{108}O_{216}$, assim como a estrutura cristalina da Fluorita. Conforme os sistemas evoluem em tamanho, os picos das $g(r)$ s e os números de coordenação médios se aproximam do apresentado pela fase de *bulk*. Já sobre a análise dos ângulos $O^{2-}-Zr^{+4}-O^{2-}$, evidencia-se os próximos a 72° e 180° e há um de cerca de 108° cujo perfil é comum a todos os sistemas.

Conclusões Parciais

Todas as nanopartículas apresentam um ordenamento local semelhante próximo da fase de *bulk* análoga. Para as nanopartículas de CeO_2 , observa-se uma estrutura mais bem definida, com números médios de coordenação e distribuição de ângulos semelhantes à da estrutura cristalina da Fluorita para os sistemas maiores que $Ce_{72}O_{144}$, ao passo que o mesmo resultado é obtido para os sistemas maiores que $Zr_{108}O_{216}$ no caso da ZrO_2 . Pode-se então definir os sistemas citados como os tamanhos limite de nanopartículas em que as propriedades estruturais são próximas às da fase de *bulk* dos materiais. Na próxima etapa, serão investigadas as misturas binárias de CeO_2 - ZrO_2 e as propriedades energéticas de todos os sistemas simulados.

Referências Bibliográficas

- [1] Minervini, L.; Zacate, M. O.; Grimes, R. W. *Solid State Ion.* **1999**, 116, 339–349.
- [2] Evans, D. J.; Holian, B. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4069–4074.
- [3] Prieur, D.; Bonani, W.; Popa, K.; Walter, O.; Kriegsmann, K. W.; Engelhard, M. H.; Guo, X.; Eloirdi, R.; Gouder, T.; Beck, A.; Vitova, T.; Scheinost, A. C.; Kvashnina, K.; Martin, P. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 5760–5767.
- [4] Koleva, I. Z.; Aleksandrov, H. A.; Neyman, K. M.; Vayssilov, G. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 26568–26582.