

Estudo Ab Initio dos Mecanismos de Adsorção do CO₂ sobre Clusters de Fe₈

Matheus N. Collacique*, Vivianne K. Ocampo-Restrepo, Juarez L. F. Da Silva

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

*matheus.collacique@usp.br

Objetivos

A emissão de CO₂ por meio das atividades humanas é apontada como um dos principais agravantes das mudanças climáticas. Dessa forma, existe um crescente interesse em relação a materiais que possam agir como catalisadores na redução ativa do CO₂, como a utilização de catalisadores baseados em metais de transição (TM).^[1] Neste sentido, este projeto visa o entendimento dos processos de ativação do dióxido de carbono através da adsorção em clusters de TM₈ através da identificação dos sítios reacionais e o efeito da transferência de carga na ativação do CO₂.

Métodos e Procedimentos

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no contexto da teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional de correlação e troca Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) através da utilização do código Fritz-Haber institute *ab initio* molecular simulations package (FHI-aims), com funções *light-tier 2* como funções base para a resolução das equações de Kohn-Sham.^[2] As estruturas CO₂/Fe₈ foram geradas através de um algoritmo baseado na métrica Euclidiana, enquanto as espécies químicas foram caracterizadas a partir da análise vibracional no infravermelho (IR).

Resultados

Estruturas de adsorção do CO₂ em um nanocluster de Fe₈ de menor energia foram calculadas,^[3] observando-se a adsorção da

molécula de CO₂ em sítios de configuração *top* ou *bridge*. As energias de adsorção (E_{ad}) dos sítios mais estáveis possuem valores iguais a -0.20 e -1.08 eV/at., para estes sítios, respectivamente. As análises IR apontam que sítios de adsorção *top* apresentam bandas de absorção similares às bandas do CO₂ gasoso, enquanto sítios *bridge* apresentam bandas em números de onda similares às da espécie CO₂⁻. Análises de carga apontam que a adsorção da molécula em sítios *bridge* aumentam os comprimentos das ligações C-O em 0.08Å enquanto o ângulo molecular diminui em cerca de 20%. devido à transferência de carga dos nanoclusters de Fe₈.

Conclusões

Nossa análise sugere que as adsorções em sítios *bridge* CO₂/Fe₈ apresentam os menores valores de E_{ad} devido à interação mais forte entre a molécula adsorvida e o cluster. Além disso, a análise de cargas mostra que a carga transferida do nanocluster para o CO₂ adsorvido em sítios *bridge* provoca as mudanças estruturais mencionadas na molécula.

Referências Bibliográficas

- [1] Liu C.; Cundari T. R.; and Wilson A. K. J. Phys. Chem. C. 2012, 116(9):5681–5688.
- [2] Blum V.; Gehrke R.; Hanke F.; Havu P.; Havu V.; Ren X.; Reuter K.; and Scheffler M. Comp. Ph. Comm. 2009, 180(11):2175 – 2196.
- [3] Chaves A. S.; Piotrowski M. J.; and Da Silva, J. L. F. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19:15484–15502.