

## **Estudo das Propriedades Estruturais e Energéticas de Nanoligas de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> via Cálculos de Dinâmica Molecular**

**Mylena N. Santos**

**Tuanan C. Lourenço, Maurício Mocelim**

**Juarez L. F. Da Silva**

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

[mylenansantos@outlook.com](mailto:mylenansantos@outlook.com)

### **Objetivos**

A conversão de metano e outros gases de efeito estufa em produtos de maior valor agregado, e.g., metanol, é uma alternativa à simples queima desses gases como combustíveis. Como catalisadores desse tipo de reação, destacam-se materiais nanoestruturados como nanoligas de céria-zircônia. Tendo em vista que a adição de um elemento secundário à uma nanopartícula, a qual é promissora em relação ao *bulk* análogo, pode melhorar ou até mesmo induzir propriedades, uma nanoliga Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> apresenta resistência à sinterização, poder de oxidação do óxido e capacidade de armazenamento de oxigênio melhores que a céria pura, o que se dá pelos efeitos sinérgicos entre os metais. Nesse contexto e a nível atomístico, é possível obter nanoligas de céria-zircônia através de simulações de dinâmica molecular, as quais viabilizam o entendimento das relações entre as propriedades físico-químicas e a estrutura do material. Então, neste projeto são estudadas as propriedades estruturais e energéticas de nanoligas de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de 10 a 30 Å, através de simulações por dinâmica molecular com campo de força clássico (de segunda geração) implementado no pacote de simulação por dinâmica molecular LAMMPS.

### **Métodos e Procedimentos**

Nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e ligas foram obtidas através de simulações de dinâmica

molecular, utilizando o LAMMPS e o campo de força do tipo Born parametrizado por Grimes *et al.*<sup>1</sup> Temperatura e pressão foram controladas pelo barostato e termostato de Nosé-Hoover<sup>2</sup>, com tempos de acoplamento de 10 fs. As etapas de amorfização e recristalização foram realizadas no ensemble NVT, ao passo que a de relaxação foi realizada no ensemble NpT a 1 bar. A etapa de relaxação foi executada a 300 K, enquanto a de amorfização foi realizada de 8500 a 10500 K. Em seguida a temperatura foi reduzida até 0 K para obtenção das nanopartículas recristalizadas em simulações de rampas de temperatura e comprimentos de tempo variados de acordo com o tamanho dos sistemas. As análises e preparação das estruturas iniciais foram realizadas com o auxílio dos softwares LAMMPS, TRAVIS, ATOMSK e OVITO, além de códigos internos. A Figura 1 resume todas as etapas para produção e análise de todas as nanopartículas. Com o objetivo 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 átomos (M<sub>32</sub>O<sub>64</sub>, M<sub>40</sub>O<sub>80</sub>, M<sub>56</sub>O<sub>112</sub>, M<sub>72</sub>O<sub>144</sub>, M<sub>108</sub>O<sub>216</sub>, M<sub>140</sub>O<sub>280</sub>, M<sub>198</sub>O<sub>396</sub>, M<sub>256</sub>O<sub>512</sub>, M = Ce, Zr). Com relação aos sistemas mistos as frações molares de Zr<sup>4+</sup> são 0,20, 0,4, 0,6 e 0,8.

### **Resultados**

Diante das estruturas finais das nanopartículas contendo 40, 56, 140 e 198 cátions, podemos observar que a 0 K as nanopartículas de zircônia, as quais apresentam um ordenamento

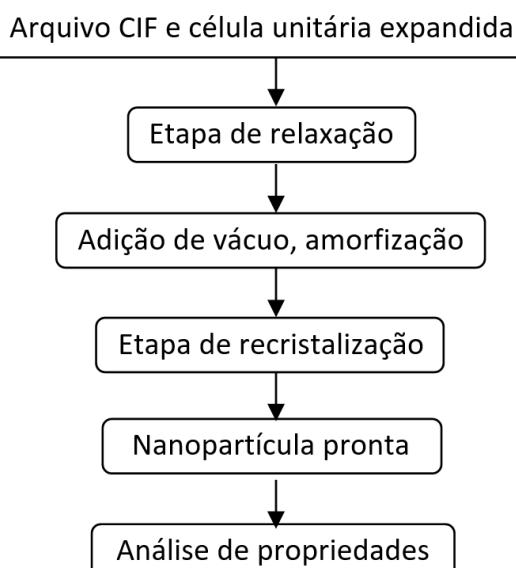


Figura 1: Fluxograma detalhando o procedimento de Síntese Simulada.

cristalino mais interno, são menos organizadas, de modo que o aumento na concentração de  $Zr^{4+}$  ocasiona a perda de parte do ordenamento cristalino das estruturas dopadas. Com isso a dependência com o tamanho é evidenciada: não há diferença significativa para os sistemas contendo 40 cátions, enquanto para os sistemas contendo 56 um ordenamento cristalino mais definido, com as superfícies mais estáveis, ocorre apenas para céria pura. Com relação aos sistemas maiores, todos apresentam um ordenamento cristalino mais definido uma vez que todos apresentam os planos de menor energia, além da perda do ordenamento ser menos pronunciada. O aumento da fração molar do dopante está relacionado a menores temperaturas de transição de fase<sup>3</sup>, que por sua vez, estão relacionadas a recristalizações mais longas, que confirmam a maior desordem dos sistemas que contém zircônio. Como é possível observar frente aos sistemas maiores, ambos os óxidos metálicos apresentam um perfil de difração de raios-X, relativo à estrutura cristalina do tipo fluorita e ao formato de octaedro truncado, similares, exceto pela diferença na resolução dos picos. Com essa análise é possível confirmar as notas feitas a respeito da organização dos sistemas de acordo com a quantidade relativa do dopante, por conta da diferença na resolução dos picos, a qual é ainda menor para os sistemas com maior

concentração de zircônio. Como podemos observar para os sistemas maiores a partir da análise de ECN em função do centro de gravidade, os átomos de zircônio estão a distâncias maiores em comparação aos de cério, de modo que ocupam posições mais próximas da superfície nas nanopartículas, próximo à estrutura recristalizada de céria, que passa pela nucleação antes.

## Conclusões

O protocolo de síntese simulada e o campo de força de Grimes foram capazes de gerar nanopartículas com menos de 800 átomos. Todas as nanopartículas apresentam ordenamento local semelhante, mas a estrutura cristalina do tipo fluorita passa a ocorrer para os sistemas maiores que  $Ce_{56}O_{112}$  e  $Zr_{108}O_{216}$ . Com relação às nanoligas, o comportamento depende do tamanho e primeiramente, composição. O aumento na concentração do dopante promove um desordenamento nas estruturas, para as quais a transição de fase ocorre a temperaturas mais baixas, além de requerer tamanhos maiores para ser observada com mais clareza.

## 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] De Mendonça, J. P. A., Lourenço, T. C., Freitas, L. P. M., Santo, A. A., Feliciano, G. T. and Da Silva, J. L. F. *Materials Advances*, **2021**, 2(23), 7759-7772.