

## **Investigação Ab Initio da Adsorção de Metais de Transição 3d, 4d e 5d sobre Nanoflakes Simétricos de MoS<sub>2</sub>**

**Raphael M. C. Bonaccorsi**

**Henrique A. B. Fonseca e Antônio Rafael Oliveira**

**Juarez L. F. Da Silva**

Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, P.O  
Box 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

raphaelbonaccorsi@usp.br

### **Objetivos**

O crescente interesse por alternativas aos combustíveis fósseis nos leva à necessidade de desenvolver métodos e materiais para se produzir combustíveis mais ecologicamente corretos e economicamente viáveis. Neste contexto, a eletrólise da água surge como uma alternativa, principalmente quando associada à fontes de energia renováveis para se obter o chamado “hidrogênio verde”. Neste processo necessitamos do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e que substituam os catalisadores de platina atualmente utilizados para tornar o processo mais economicamente viável e menos dependente de metais raros, ou seja, mais sustentável. Nanomateriais 2D como os *nanoflakes* possuem características desejáveis como a possibilidade de empilhamento de diversos *monolayers* e seus efeitos, diferentes morfologias e composições. A investigação das propriedades de *nanoflakes* de MoS<sub>2</sub> com diferentes metais de transição adsorvidos em sua estrutura se insere neste contexto, visando utilizar tais materiais para a catálise da reação de evolução do hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*)<sup>[1,2]</sup> além dos demais possíveis usos como em novas tecnologias de baterias mais eficientes, estáveis e com maior densidade energética,<sup>[4,5]</sup> outro uso promissor é para a ativação de moléculas de CO<sub>2</sub> visando reutilizá-las para os

mais diversos fins e assim reutilizando um gás fortemente responsável pelo efeito estufa.<sup>[3]</sup> Será realizado uma investigação teórica via cálculos *ab initio* com base na teoria do funcional da densidade para melhor entender os mecanismos de adsorção dos metais de transição 3d, 4d e 5d sobre *nanoflakes* de MoS<sub>2</sub> e suas propriedades como transferência de energia, distância de ligação e número de coordenação efetivo.

### **Métodos e Procedimentos**

Para realizar o trabalho e cumprir os objetivos propostos serão realizados cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Kohn e Sham, em 1965, trouxeram uma forma de calcular a energia do estado fundamental utilizando o modelo do sistema de partículas não interagentes. Para performar os cálculos DFT será utilizado a aproximação do gradiente generalizado (GGA) por meio do funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) e empregado a correção de van der Walls (vdW) para interações de longo alcance. Por fim será utilizado o conjunto de base light-tier2, nomenclatura presente no pacote computacional FHI-Aims, *Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations*.

Inicialmente iremos investigar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do *nanoflake* de MoS<sub>2</sub> e, em seguida, adsorver

átomos livres dos metais de transição  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  para estudar essa interação entre *single atoms* e o *nanoflake* através da análise do número de coordenação efetivo (*ECN*, do inglês *effective coordination number*) e a distância média de ligação ( $d_{av}$ ) para correlacionar com os diferentes sítios de adsorção sobre o suporte.

## Resultados: Revisão da Literatura

Os atuais estudos de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*) focam na utilização desses materiais principalmente em aplicações catalíticas na HER, hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para metanol e ativação de  $\text{CO}_2$ , cátodo em baterias  $\text{Li-O}_2$  e sensor na detecção de gases. Em diversos artigos obtiveram-se excelentes resultados para o uso na HER,<sup>[1,2]</sup> sendo assim um catalisador muito promissor que ainda necessita de maiores estudos para a sua aplicação comercial, podendo substituir os atuais catalisadores de platina que, são utilizados desde os primórdios para esse fim porém, não apresentam eficiência satisfatória em um futuro mais dependente de tal processo, podendo se utilizar das características únicas dos nanomateriais para este fim. O uso de *nanoflakes* de  $\text{MoS}_2$  como cátodo em baterias de  $\text{Li-O}_2$  também atraiu um grande interesse,<sup>[4,5]</sup> tendo o potencial de substituir catalisadores de alto custo compostos de metais raros em uma tecnologia de bateria com grande potencial de ser mais eficiente que as atualmente utilizadas. Não há estudos a respeito da adsorção dos metais de transição  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  em *nanoflakes* de  $\text{MoS}_2$  assim como também não há estudos da alteração das propriedades destes materiais através desse processo de adsorção. Não temos dados na literatura de preferências por sítios-ativos, transferência de carga, etc. Tal situação torna evidente que é necessário maiores estudos de destes materiais extremamente promissores.

## Conclusões

Os dicalcogenetos de metais de transição são uma aposta em nanomateriais para uso em áreas estratégicas como a produção e armazenamento de energia de forma sustentável e mais eficiente. Ainda possuímos poucos estudos na área principalmente de

*nanoflakes* de  $\text{MoS}_2$  que, por possuir efeito de bordas podem ter átomos de metais de transição adsorvidos nesses sítios-ativos e apresentar propriedades físico-químicas únicas sendo assim essencial mais estudos a respeito de tais materiais.

## Referências Bibliográficas

- [1] Jacob Bonde, Poul G Moses, Thomas F Jaramillo, Jens K Nørskov, and Ib Chorkendorff. Hydrogen evolution on nanoparticulate transition metal sulfides. *Faraday discussions*, 140:219–231, 2009.
- [2] Timothy T Yang, Teck Leong Tan, and Wissam A Saidi. High activity toward the hydrogen evolution reaction on the edges of  $\text{MoS}_2$ -supported platinum nanoclusters using cluster expansion and electrochemical modeling. *Chemistry of Materials*, 32(3):1315–1321, 2020.
- [3] Henrique A. B. Fonseca, Lucas G. Verga, and Juarez L. F. Da Silva. Ab initio study of  $\text{CO}_2$  activation on pristine and fe-decorated  $\text{WS}_2$  nanoflakes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(36):7769–7777, Sep 2021.
- [4] Deyuan Li, Lanling Zhao, Qing Xia, Jun Wang, Xiaomeng Liu, Haoran Xu, and Shulei Chou. Activating  $\text{MoS}_2$  nanoflakes via sulfur defect engineering wrapped on cnts for stable and efficient  $\text{Li-O}_2$  batteries. *Advanced Functional Materials*, 32(8):2108153, 2022.
- [5] Mohammad Asadi, Bijandra Kumar, Cong Liu, Patrick Phillips, Poya Yasaei, Amirhossein Behranginia, Peter Zapol, Robert F Klie, Larry A Curtiss, and Amin Salehi-Khojin. Cathode based on molybdenum disulfide nanoflakes for lithium–oxygen batteries. *ACS nano*, 10(2):2167–2175, 2016.