

Estudo *Ab Initio* das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Dicalcogenetos de Tungstênio Bidimensionais $(WS_2)_{16}$ na Redução de CO_2 e Efeitos de Dopagem com Fe

Henrique A. B. Fonseca*, Augusto C. H. da Silva, Lucas G. Verga,
Juarez L. F. da Silva

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

*henrique.alves.fonseca@usp.br

Objetivos

Mudanças climáticas causadas por atividades antrópicas como a emissão de CO_2 para a atmosfera é um desafio que requer não só a diminuição dos gases emitidos como também maneiras para a reversibilidade de seus efeitos^[1]. Para a solução destes problemas materiais como dicalcogenetos de metais de transição chamam atenção por suas diversas aplicações, principalmente como catalisadores para a redução de CO_2 ^[2,3]. O presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanoflocos de WS_2 , além de desenvolver um melhor entendimento da molécula de CO_2 e o efeito dopante do ferro nestes sistemas.

Métodos e Procedimentos

Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica utilizando o pacote computacional FHI-aims, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para isso, foram utilizados o funcional de troca e correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e o conjunto mínimo de funções de base *light-tier 2* (terminologia do FHI-aims). As estruturas estequiométricas foram geradas com o protocolo *tree-growth* (TG) combinado com o algoritmo modificado da distância similar euclidiana (ESD).

Resultados

Para o estudo da molécula de CO_2 , foram realizadas a construção de um diagrama de orbitais moleculares e análise da densidade dos estados projetados. O valor obtido para a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO da molécula foi de 8,60 eV, com o estado HOMO apresentando contribuição do orbital *p* do

oxigênio e o LUMO contribuição dos orbitais *p* do oxigênio e carbono. No nanofloco de $(WS_2)_{16}$, a configuração de mínima energia obtida possui a conformação estrutural 1T' (octaedro distorcido), o que é esperado para esse tipo de sistema^[4]. Já para os estudos de nanoflocos dopados com átomos de Fe, buscou-se um mapeamento dos possíveis sítios de interação, calculando as energias de interação entre Fe e $(WS_2)_{16}$ em sítios dos tipos *Bridge*, *Hollow* ou *Top* nas bordas ou no centro da superfície do nanofloco.

Conclusões

A estrutura $(WS_2)_{16}$ de menor energia obtida possui cerca de 0,9 eV a menos que o segundo isômero de menor energia. Além disso, a maior contribuição energética no estado HOMO é devido aos orbitais *d* do Tungstênio e *p* do Enxofre. Em sistemas dopados com Fe, pode-se observar uma tendência de estabilidade para sítios do tipo *Hollow* e *Bridge*, com maior estabilidade para *Hollow*.

Referências Bibliográficas

- [1] Solomon, S.; Plattner, G.K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. PNAS 2009, 106, 1704-1709.
- [2] Choi, W.; Choudhary, N.; Han, G. H.; Park, J.; Akinwande, D.; Lee, Y. H. Materials Today. 2017, 20, 1369-7021.
- [3] Asadi, M.; Kim, K.; Liu, C.; Addepalli, A. V.; Abbasi, P.; Yasaei, P.; Phillips, P.; Behranginia, A.; Cerrato, J. M.; Haasch, R>; Zapol, P.; Kumar, B.; Klie, R. F.; Abiade, J.; Curtiss, L. A.; Salehi-Khojin, A. Science. 2016, 353, 0036-8075.
- [4] Caturello, N. A. M. S.; Besse, R; Da Silva, A. C. H.; Guedes-Sobrinho, D; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. J. Phys. Chem. 2018, 122, 27059-27069.