

ESTUDO COMPUTACIONAL PRELIMINAR DA ADSORÇÃO MOLECULAR DE CO₂ SOBRE SUPERFÍCIES DE COBRE

FABIANO PEREIRA DE OLIVEIRA¹; CELSO RICARDO CALDEIRA RÊGO²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas – fabiano.oliveira@ufpel.edu.br

²Karlsruhe Institute of Technology – celso.rego@kit.edu

³Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera tem agravado significativamente o problema do aquecimento global e das mudanças climáticas (DECONTO; POLLARD, 2016). Como resultado, encontrar soluções sustentáveis para controlar os níveis de CO₂ na atmosfera tornou-se uma prioridade incontestável. Nesse contexto desafiador, inspirados pelo processo de fotossíntese das plantas, onde a combinação de CO₂, luz e água resulta na formação de biomassa, Molina-Jirón e colaboradores (2019) realizaram uma pesquisa experimental sobre a conversão do CO₂ e hidrogênio (H₂) em grafeno e água. Tal processo ocorre em altas temperaturas (1000 °C), utiliza catalisadores baseados em superfícies de metais de transição e, além de capturar o CO₂, também o utiliza no mesmo processo para a geração de grafeno.

O grafeno, forma alotrópica do carbono com propriedades excepcionais, tem vasto potencial de aplicação em diversas áreas, como nanoeletrônica, armazenamento de energia e nanocompósitos (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). Estudos recentes têm destacado a significativa interação entre nanopartículas de metais de transição e grafeno, revelando propriedades catalíticas e magnéticas notáveis resultantes dessa combinação (RÊGO et al., 2017). Embora a metodologia mais comum de produção do grafeno, a esfoliação mecânica de grafite que visa vencer as forças de van der Waals e produzir folhas individuais, seja simples, muitos defeitos são produzidos no processo. Logo, a abordagem inovadora proposta por Molina-Jirón et al. (2019) representa um avanço significativo na produção sustentável de grafeno, alinhando-se aos princípios da química verde e atendendo aos emergentes desafios ambientais. O processo de conversão de CO₂ em grafeno é realizado em uma única etapa, usando substratos de Cu-Pd em um reator químico de deposição de vapor à pressão atmosférica.

Assim, a investigação dos mecanismos para a conversão de CO₂ em grafeno, em conjunto com a ideia de otimização do processo, é de grande importância, não só para controlar e reduzir o excesso de CO₂ atmosférico mas, também, para estabelecer e aprimorar estratégias alternativas de preparação e produção de grafeno. A pesquisa de Molina-Jirón et al. (2019) revela que a superfície de Cu-Pd desempenha uma dupla função: atua como catalisador para a conversão de CO₂ e serve como substrato para o crescimento do grafeno. O processo de conversão direta de dióxido de carbono em grafeno (em uma única etapa) é efetivo para certas porcentagens específicas de Cu e Pd da superfície metálica. Diante disso, é imprescindível realizar investigações teórico-computacionais para elucidar os mecanismos envolvidos no processo, incluindo a capacidade catalítica dos metais frente à energia de ativação da molécula, o papel redutor necessário e os fatores associados às altas temperaturas requeridas. Portanto, é fundamental buscar o

entendimento, em nível atômico, da ativação do CO_2 para o desenvolvimento de catalisadores eficientes e para a identificação de possíveis novos e promissores substratos catalisadores. Para alcançar esse entendimento, empregamos simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Iniciamos com a adsorção molecular de CO_2 e H_2 em superfícies metálicas, como Cu e a liga Pd-Cu, e caracterizamos essas interações a partir de propriedades físicas e químicas relevantes. Nossa intenção é criar um protocolo de cálculo que simule o procedimento realizado na síntese experimental da conversão de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ em grafeno, conforme esquematizado na Figura 1.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada no presente trabalho é fundamentada na Mecânica Quântica empregando cálculos computacionais baseados na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). A DFT utiliza a densidade eletrônica como variável-chave para determinar as propriedades do sistema, dispensando a necessidade de conhecer a função de onda multi-eletrônica. Para os cálculos de DFT realizados empregamos o funcional de troca e correlação segundo a formulação PBE (PERDEW; et al., 1996), o qual foi complementado por correções de van der Waals do tipo D3 (GRIMME; et al. 2010). Dentro da formulação da DFT, as equações de Kohn-Sham foram resolvidas segundo o método do projetor de ondas aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994), conforme implementado no pacote computacional VASP (KRESSE; et al., 1993 e 1996).

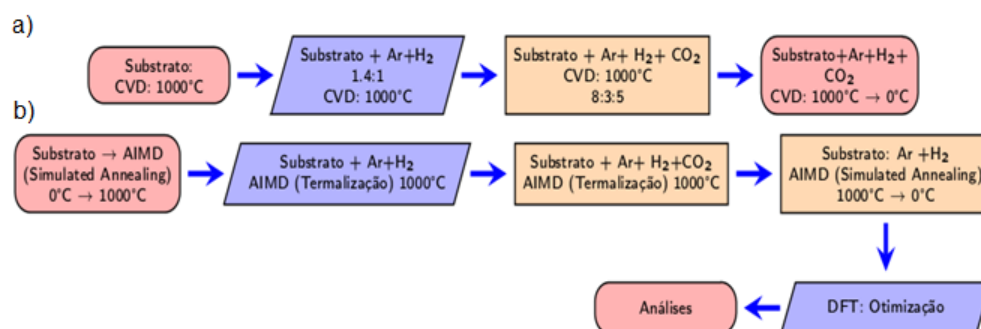


Figura 1: a) Representação esquemática do processo experimental de síntese de grafeno a partir do CO_2 . b) Representação esquemática propositiva para os cálculos computacionais que visam simular o procedimento experimental.

A Figura 1a) mostra o protocolo experimental de geração do grafeno a partir do CO_2 , o qual envolve o equipamento de CVD (*chemical vapour deposition*), no qual ocorre o aquecimento do substrato (Cu ou Cu-Pd) até 1000 °C, posterior fluxo de gases: Argônio + H_2 (proporção 1,4 : 1) na câmara do substrato, liberação do CO_2 na proporção 8 (Ar) : 3 (H_2) : 5 (CO_2) e, por fim, resfriamento (1000 °C até 0 °C). Pretendemos, na sequência do trabalho, propor um protocolo de cálculo similar ao exposto na Figura 1b), onde os processos de simulação computacional envolvendo temperatura serão realizados via AIMD (*Ab Initio Molecular Dynamics*), com metodologias de variação de temperatura (0 → 1000 °C e 1000 → 0 °C) via *simulated annealing* e termalização (1000 °C).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2a) é apresentado um exemplo do modelo de substrato utilizado,

bem como os dois tipos moleculares considerados no processo de adsorção molecular. O substrato é composto por uma superfície de Cu(111), que é o corte de superfície mais estável para o cristal deste metal de transição. O modelo de *slab* foi utilizado, com 4 *slabs* de Cu, podendo receber átomos de Pd para a formação da superfície Cu-Pd. Para acomodar as moléculas a serem adsorvidas, foi usada uma supercélula de tamanho 4x4 células unitárias no plano xy, representando um total de 64 átomos. A separação entre supercélulas no eixo z foi de 20 Å para evitar interações entre as imagens periódicas. As moléculas, H₂ e CO₂, foram simuladas em uma caixa cúbica com lado de 20 Å, para evitar interações com suas imagens periódicas. As propriedades básicas dos sistemas separados foram comparadas com a literatura, mostrando boa concordância e assegurando o correto uso de nossa metodologia.

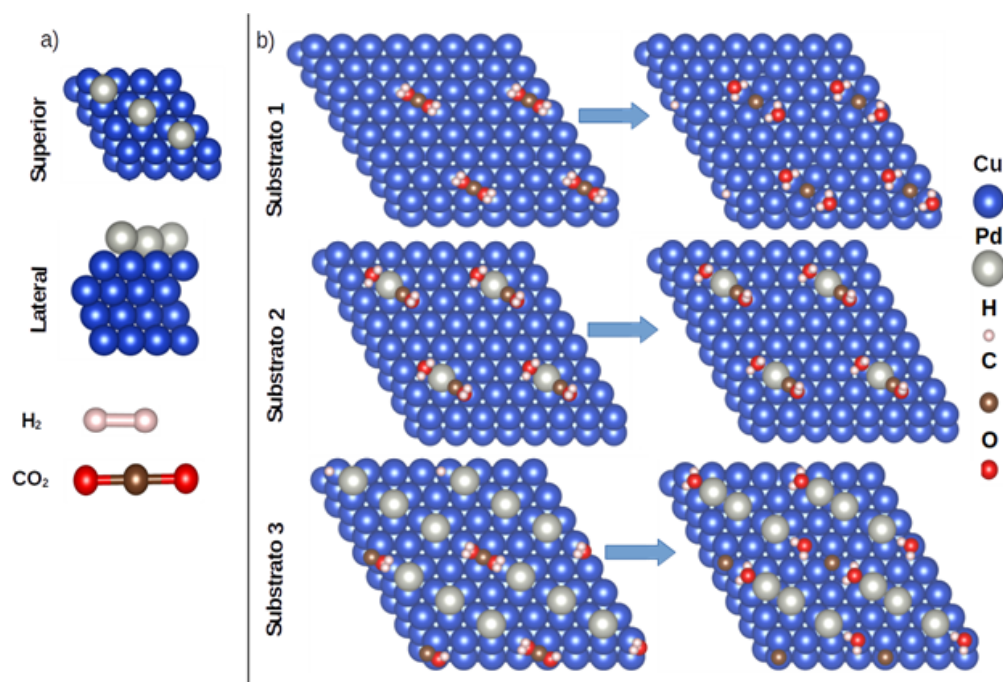


Figura 2: a) Vista superior e lateral do modelo de substrato 3Pd/Cu(111), e moléculas H₂ e CO₂. b) Configurações iniciais e finais (pós otimização) do processo de adsorção molecular de CO₂ + 2H₂ sobre os substratos Cu(111), Pd/Cu(111) e 3Pd/Cu(111).

Na Figura 2b) são apresentados três modelos (com supercélula replicada para facilitar a visualização) de substrato + moléculas. No primeiro caso temos o substrato formado apenas por Cu(111), o segundo com a adsorção de um átomo de Pd na superfície de Cu(111), com composição superficial de aproximadamente 94% de Cu, e o terceiro substrato com a adsorção de três átomos de Pd na superfície de Cu(111), alcançando uma composição superficial próxima de 81% de Cu. Essas proporções de Cu foram escolhidas com base no estudo de Molina-Jirón et al. (2019), o qual alcançou resultados excelentes para altas (baixas) porcentagens de Cu (Pd) na superfície do substrato. Após a otimização estrutural, foi observada a seguinte ordem crescente de estabilidade para a energia de ligação por átomo (E_b): Cu(111) com -3,626 eV, Pd/Cu(111) com -3,629 eV, e 3Pd/Cu(111) com -3,642 eV.

Em seguida, a partir de disposições moleculares iniciais sobre esses substratos, conforme mostrado na Figura 2b), ocorreu a otimização (minimização estrutural via DFT-PBE+D3) levando às configurações finais. Observamos diferenças nas disposições moleculares resultantes após otimização geométrica

local. Para o sistema $\text{Cu}(111) + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$, houve quebra da molécula de CO_2 , formando duas moléculas de H_2O e um átomo de carbono adsorvido no substrato. Essa conformação é energeticamente estável com energia de adsorção por molécula (E_{ad}) de -0,72 eV, sugerindo um possível início da formação de estruturas derivadas do grafeno. No caso do sistema $\text{Pd/Cu}(111) + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$, ocorreu a formação de uma molécula de H_2O , uma de H_2 e uma molécula de CO adsorvida sobre o átomo de Pd. Esse sistema, embora estável com E_{ad} de -1,42 eV, revela a complexidade do processo e a possível formação indesejada da molécula poluente de CO (a qual pode envenenar o substrato). Por fim, para o sistema $3\text{Pd/Cu}(111) + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$, foi observada a formação desejada de duas moléculas de H_2O (adsorvidas na superfície) e um átomo de carbono depositado no substrato para a futura nucleação de estruturas derivadas do grafeno sobre a superfície metálica, com uma E_{ad} de -0,13 eV.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu em uma investigação inicial sobre a adsorção molecular de H_2 e CO_2 sobre superfícies metálicas de Cu e Cu-Pd através de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT. Essa etapa preliminar visou elucidar questões básicas atreladas à adsorção molecular que, por sua vez, se encaixa dentro de nosso objetivo geral que consiste em buscar os mecanismos envolvidos no processo de conversão de CO_2 em grafeno. Nossos resultados preliminares foram promissores ao evidenciarem a possibilidade de adsorção sobre a superfície dos alvos moleculares que, dependendo da composição superficial, podem resultar na quebra molecular do CO_2 e na formação de água com a respectiva deposição de carbono na superfície metálica. No entanto, várias questões permanecem em aberto, como a busca pelos mecanismos de interação molecular, formação de moléculas indesejáveis ao processo e, principalmente, em como estabelecer um protocolo de cálculo envolvendo temperatura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DECONTO, R. M.; POLLARD, D. Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise. **Nature**, v. 531, n. 7596, p. 591-597, 31 mar. 2016.
- MOLINA-JIRÓN, C. et al. Direct Conversion of CO_2 to Multi-Layer Graphene using Cu-Pd Alloys. **ChemSusChem**, v. 12, n. 15, p. 3509-3514, 8 ago. 2019.
- RÊGO, C. R. C. et al. Graphene-supported small transition-metal clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. **Physical Review B**, v. 95, n. 23, p. 235422, 14 jun. 2017.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 13 jan. 2010.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 15 nov. 1965.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 28 out. 1996.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 21 abr. 2010.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 15 dez. 1994.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 15 out. 1996.