

Estudo de superfície de ZrO₂.

João Batista Lopes Martins (PQ)*, Elton Anderson Santos de Castro (PQ). Lopes@unb.br

Laboratório de Química Computacional, IQ, UnB, CP 4478, Brasília 70904970, DF.

Palavras Chave: óxido de zircônio, funcional de densidade periódico, superfícies.

Introdução

ZrO₂ (zircônia) é um material tecnologicamente importante, com variado uso, como em catálise, sensor de gases e baterias [1]. Zirconia catalisa a hidrogenação e isomerização de alcenos, e a desidrogenação de alcanos, além de ser um componente ativo na síntese de metanol a partir da mistura CO₂/H₂ [1-3]. Desta forma, as propriedades do sólido e das superfícies da zircônia têm sido estudadas utilizando diversas técnicas experimentais e teóricas [2].

Neste trabalho, propomos a geometria da interação do CO₂ em superfície de ZrO₂. Esta adsorção é bastante usada para localizar os sítios ácidos do material [4]. A estrutura da zircônia tetragonal foi reotimizada utilizando o funcional de densidade PBE1PBE, com o programa Crystal06. A função de base foi retirada da base de dados do programa Crystal06. A adsorção de CO₂ foi estudada com o programa Gaussian03 também com o funcional PBE1PBE e função de base 3-21G (semelhante a do Crystal06), através do uso de um aglomerado com doze unidades da estrutura otimizada para a superfície (001).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de célula otimizados para a fase tetragonal da zircônia. Os dados são comparáveis aos da literatura [3].

Tabela 1. Parametros de celula da zircônia tetragonal (Å).

	a	c
PBE1PBE	3.61	5.21
Exp.(a)	3.64	5.27
PW91 [3]	3.67	5.25

(a) Ver Ref. 3.

A Figura 1 apresenta o resultado da otimização do CO₂ no aglomerado de ZrO₂. A adsorção na forma monodentada é encontrado na formação de carbonatos, em superfícies de óxidos, com alta basicidade [4]. Bandas em 1450 e 1425 cm⁻¹ são relacionadas a esta forma monodentada [4]. A energia de interação encontrada com o modelo de aglomerado, -461kJ/mol (com BSSE), é superior ao calor de adsorção experimental de -146 kJ/mol [4]. Este desvio pode estar relacionado a falta de

interação entre moléculas de CO₂. Esta energia poderá ser analisada com a inclusão de cálculo periódico desta interação, que poderia melhorar este resultado. Por outro lado, é conhecido que determinados funcionais apresentam melhor correlação da energia de ligação.

A distância de interação do CO₂ foi de 2.22Å. O orbital HOMO-3 (Figura 1) apresenta contribuição da molécula de CO₂. A interação com a superfície mostrou-se muito forte, o que pode ter levado a uma mudança na distribuição dos orbitais do CO₂. Superfícies terminadas em oxigênio também são importantes para o estudo desta interação, sendo objeto de estudos futuros.

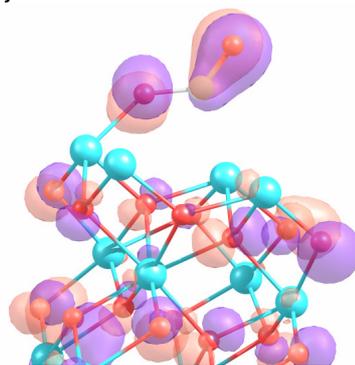


Figura 1. Interação do CO₂ em superfície de ZrO₂. Hidrogênios de saturação não são mostrados.

Conclusões

A otimização dos parâmetros de célula do ZrO₂, tetragonal, estão em concordância com dados da literatura. Mostrando uma boa correlação do funcional PBE1PBE. A adsorção de CO₂ foi estudada com método de aglomerados. A energia de interação mostrou-se superior a experimental, mas a geometria apresentou correlação com dados experimentais.

Agradecimentos

CNPq, CENAPAD/SP, FINATEC, UnB.

¹ C. Reimann, T. Bredow, *Theochem* **2009**, 903, 89.

² S. T. Korhonen, M. Calatayud, A. O. I. Krause, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 6469.

³ A. Hofmann, S. J. Clark, M. Oppel, I. Hahndor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3500.

⁴ B. B.Baeza, I. R. Ramos, A. G. Ruiz, *Langmuir* **1998**, 14, 3556.