

CO adsorvido em ZnO: periódico e modelo de aglomerado

Ítalo Pimentel de Lima (PG)¹, Diego Elias Honda (IC)¹, Ricardo Gargano (PQ)², Elton Anderson Santos de Castro (PQ)³, João Batista Lopes Martins (PQ)^{1*}, lopes@unb.br

1. Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, Brasil. 2. Universidade de Brasília, Instituto de Física, CP 4455, Brasília, DF, Brasil. 3. Universidade Estadual de Goiás, Campus Formosa, GO, Brasil.

Palavras Chave: adsorção, monóxido de carbono, óxido de zinco, ondas planas, LCAO.

Introdução

Existe um interesse considerável no entendimento da interação entre moléculas e a superfície de óxidos metálicos. O processo de adsorção que se dá na superfície destes óxidos é matéria central em muitas áreas tecnológicas e industriais, tais como sensores de gás e catálise heterogênea. No entanto, estudos espectroscópicos experimentais para estes materiais são limitados, neste caso a análise computacional é uma ferramenta auxiliar.

O óxido de zinco é um componente majoritário de sistemas catalíticos Cu/ZnO, os quais são altamente efetivos para a síntese de metanol a partir de CO/H₂ e misturas de CO₂/H₂ [1]. Um tratamento prévio com mistura de CO/H₂ causa um aumento transitório na formação de metanol.

Foram utilizados métodos periódicos com o funcional de densidade (DFT) PW91 e potenciais presentes no software VASP, para os cálculos de ondas planas. A célula unitária foi otimizada utilizando 16x16x16 Monkhorst-Pack pontos k, para a zona de Brillouin e a energia de corte para as ondas planas foi definida como 400 eV. No caso dos cálculos LCAO, usando modelo de aglomerado[2,3], foi empregado o método híbrido ONIOM, com duas camadas, campo de força UFF e funcional B3LYP/6-31G, num modelo com 38 átomos na camada alta e 100 átomos na camada baixa. O objetivo é comparar estudos de modelos de aglomerados com cálculos periódicos.

Resultados e Discussão

O ajuste para a curva de dissociação para o CO ligado à superfície é apresentada na Figura 1, em conjunto com as constantes espectroscópicas. O poço de potencial está em concordância com o resultado de adsorção de CO/ZnO [1], superfície (10 $\bar{1}$ 0).

A Tabela 1 apresenta os valores de energia de interação, distâncias interatômicas e ângulo normal à superfície. Com relação a energia de interação, os valores teóricos deste trabalho são bastante próximos ao valor experimental. Entretanto, a distância de interação Zn-C tem uma diferença de aproximadamente 0,1Å. O maior desvio foi encontrado para o ângulo em relação à normal da

superfície. O valor obtido com o método periódico é o que apresenta maior concordância com o experimental. Aparentemente, o método B3LYP apresentou uma maior atração entre o eixo do CO e a superfície.

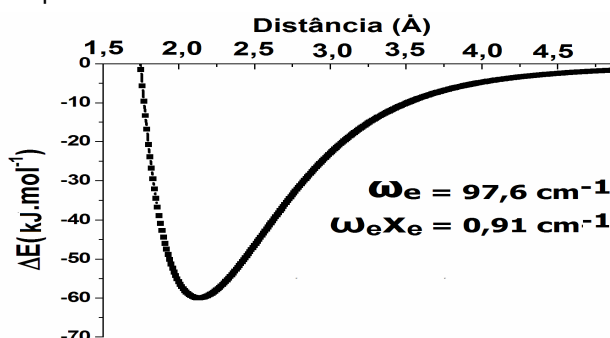


Figura 1 – Curva de potencial e dados espectroscópicos.

Tabela 1. Energia de ligação (ΔE) para a adsorção do CO em ZnO, distâncias e ângulo.

	ΔE (kJ/mol)	C-Zn _s (Å)	C-O (Å)	C-Zn _s -O _s (°)
Este trabalho (PW91)	61 ^a	2,132	1,130	32
Este Trabalho (B3LYP:UFF)	60	2,277	1,160	15
Ref. 3 (6-31+G ^{**})	66	2,395	1,043	35
Experimental ¹	50	-	-	30

a) valor para a energia livre de adsorção.

Conclusões

Os resultados apresentam uma boa correlação com os valores teóricos e experimentais. Entretanto, novos cálculos estão sendo feitos para identificar a diferença.

Agradecimentos

CNPq, Finatec, FAPDF, UnB

¹ E. I. Solomon, P. M. Jones, and J. A. May, *Chem. Rev.* 93, 1993, 2623.

² X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Chemical Physics Letters*, 291, 1998, 445.

³ J. B. L. Martins, E. Longo, O. D. R. Salmon, V. A.A. Espinoza, C. A. Taft, *Chemical Physics Letters*, 400, 2004, 481.