

## ESTUDO DA ESTRUTURA DE MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORK) PARA APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA

SUELLEN M. FERREIRA<sup>1</sup>, NÉLIO H. NICOLETI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Bacharelado em Engenharia Mecânica, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Piracicaba, m.suellen@ifsp.edu.br.

<sup>2</sup> Doutor em Ciências e Tecnologia dos Materiais (UNESP - Bauru) e Professor de Ensino básico, técnico e tecnológico, IFSP, Câmpus Piracicaba, nelio.nicoleti@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.05.01-6 Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas; Teoria

**RESUMO:** Este trabalho tem por objetivo a modelagem de estruturas metal-orgânicas a fim de estudar e entender as relações entre as propriedades físico-químicas e as características estruturais das MOFs para aplicação em armazenamento de energia elétrica. Foi realizada uma análise bibliográfica a fim de compreender e reproduzir os modelos encontrados na literatura, para posteriormente realizar modificações dos mesmos. Para a modelagem foi utilizado o software CRYSTAL17, sendo que este também será usado para a realização dos cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas das MOFs.

**PALAVRAS-CHAVE:** simulação; energia sustentável; inovação; MOFs.

## STUDY OF THE STRUCTURE OF MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORK) FOR APPLICATIONS IN ENERGY STORAGE AND CONVERSION

**ABSTRACT:** This work aims to model metal-organic structures in order to study and understand the relationships between the physical-chemical properties and the structural characteristics of MOFs for application in electrical energy storage. A bibliographic analysis was carried out in order to understand and reproduce the models found in the literature, in order to later modify them. For the modeling, the CRYSTAL17 software was used, which will also be used for the calculation of the structural and electronic properties of the MOFs

**KEYWORDS:** simulation; sustainable energy; innovation; MOFs.

### INTRODUÇÃO

A utilização de meios renováveis de geração e armazenamento de energia vêm se tornando algo imprescindível, seja pelo esgotamento das fontes não renováveis existentes e conhecidas, seja pela necessidade de geração de conhecimento ou controle da poluição gerada pelas mesmas (BERMANN, 2008). Um dos principais impedimentos à criação de produtos que atendam simultaneamente às necessidades de armazenamento limpo e de alto desempenho são as limitações que os materiais já difundidos no mercado possuem, como exemplificado por Baumann *et al.* (2019).

Nesse cenário é fundamental ampliar a capacidade de armazenamento de energia de baterias e supercapacitores (SCROSATI; GARCHE, 2010), uma alternativa para a melhora desses equipamentos é o emprego de estruturas conhecidas como MOFs (Metal-Organic Frameworks). Essa nova classe de materiais possui uma rede cristalina formada a partir da interação entre íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos. Essa configuração permite grande variedade estrutural e alta ajustabilidade de propriedades físico-químicas, com ampla gama de atuações, como por exemplo em separação e armazenamento de gases, estudo de fármacos, catálise e armazenamento de energia (HU *et al.*, 2016).

Neste trabalho, foi realizado um estudo preliminar das propriedades estruturais de uma MOF, com foco na possibilidade de emprego como armazenador de energia. Para tal será realizado o processo de modelagem da MOF a fim de analisar as relações entre as propriedades e a estrutura do material. Por se tratar de um projeto em andamento os resultados são preliminares.

### MATERIAL E MÉTODOS

As modelagens foram confeccionadas através da metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) aplicada através do software CRYSTAL17 (DOVESI *et al.*, 2018), para modelos de MOFs do tipo LIBs (*lithium-sulfur batteries*). Em um primeiro momento foi analisada as estruturas descritas na literatura a fim de se estabelecer um conhecimento prévio das possibilidades e das barreiras durante o processo de confecção do modelo a ser analisado, Regina *et al.* (2018) em sua revisão a literatura reúne um apanhado de modelos de topologias comuns e as MOFs relacionadas às mesmas. Como exemplo MOFs temos a figura 1.

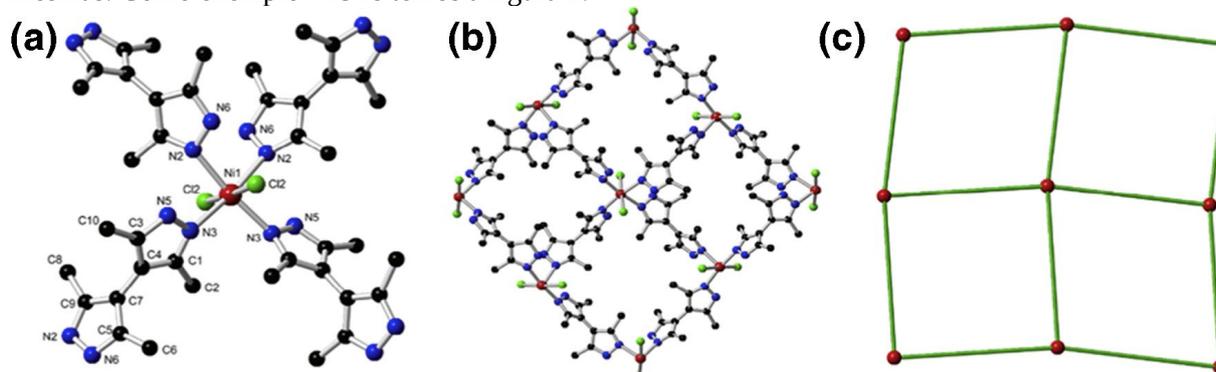


FIGURA 1. Estrutura cristalina do MOF (Ni-Me4bpz): (a) modo de coordenação, (b) estrutura planar, (c) estrutura topológica sql. Ni: vermelho, Cl: verde, N: azul, C: preto. (XU *et al.*, 2017)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As otimizações para o modelo de MOF foram executadas com cálculos DFT. O modelo teórico adotado, figura 2, foi modelado com a possibilidade futura de analisar a difusão de elementos, para efeito de armazenamento de energia. Para tanto, foi necessário determinar um conjunto de funções de base e o tipo de funcional que seria utilizado. Ao implementar o modelo espera-se que seja possível compará-lo com resultados experimentais, a fim de verificar a precisão do cálculo.

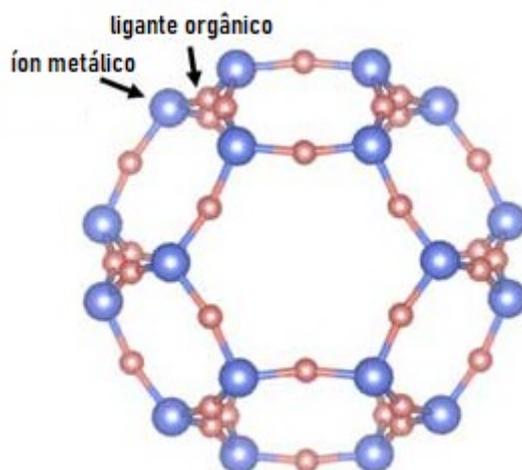


FIGURA 2. Representação esquemática da MOF do tipo LIB.

Na representação do sistema, foram analisados diferentes conjuntos de funções de base, disponíveis na biblioteca do CRYSTAL17 (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>). É importante destacar que dessas funções de base facilitam a aplicação dos cálculos, porém, quando preparadas para outros compostos, isso pode dificultar a descrição de parâmetros experimentais. Também foram aplicados os funcionais híbridos B3LYP, baseado no potencial de correlação Vosko-Wilk-Nusair combinado com a correlação LYP (BECKE, 1993; VOSKO *et al.*, 1980); B3PW, que combina 3 parâmetros funcionais de Becke com correlação PWGGA (PERDEW, 1991; PERDEW; YUE, 1986,

1989, 1992); WC1LYP, que combina funcionais de correlação LYP e de troca WC com 16% de HF (DEMICHELIS et al., 2010). Os resultados preliminares do modelo indicam uma boa correlação com os dados experimentais.

## CONCLUSÕES

Por se tratar de um projeto em andamento, com estudos de estruturas ainda no início, os resultados são preliminares. Contudo, foi possível identificar a influência dos funcionais híbridos (como por exemplo, B3LYP, B3PW e WC1LYP) e dos conjuntos de funções de base em modelos de sólidos cristalinos. A importância dessa escolha é fundamental para a modelagem e simulação do estado sólido, pois implica diretamente na qualidade da representação do material que se pretende analisar. Como próxima etapa iremos refinar os cálculos, com o objetivo de melhorar a descrição das propriedades estruturais, buscando maior adequação entre os resultados teóricos e experimentais.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho está sendo realizado através de fomento do PIBIFSP, com apoio do Laboratório de Simulações Moleculares (LSM), Universidade Estadual Paulista (Unesp), Bauru, São Paulo, Brasil.

## REFERÊNCIAS

- BAUMANN, A. E.; BURNS, D. A.; LIU, B.; THOI, V. S. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, [S.L.], v. 2, n. 1, 26 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>.
- BECKE, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. [s.l.], v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993. *The Journal Of Chemical Physics*.
- BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. *Ciência e Cultura*, v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.
- DEMICHELIS, R.; CIVALLERI, B.; FERRABONE, M.; DOVESI, R. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. *International Journal Of Quantum Chemistry*, [s.l.], v. 110, n. 2, p. 406-415, 2009.
- DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 1360, 2018.
- FREM, R.; ARROYOS, G.; FLOR, J.; ALVES, R.; LUCENA, G.; SILVA, C.; COURA, M.. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. *Química Nova*, [S.L.], v. 41, n. 10, p. 1178-1191, dez. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.
- HU, S.; LIU, M.; DING, F.; SONG, C.; ZHANG, G.; GUO, X. Hydrothermally stable MOFs for CO<sub>2</sub> hydrogenation over iron-based catalyst to light olefins. *Journal Of Co2 Utilization*, [S.L.], v. 15, p. 89-95, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.02.009>.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy: generalized gradient approximation. *Physical Review B*, [s.l.], v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Erratum: accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. *Physical Review B*, [s.l.], v. 40, n. 5, p. 3399-3399, 1989.
- PERDEW, J. P.. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic Structure Of Solids, Berlim*, v. 17, n. 91, p. 11-20, 1991.
- PERDEW, J. P.; YUE, W.. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, [s.l.], v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, [s.l.], v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: status, prospects and future. *Journal Of Power Sources*, [S.L.], v. 195, n. 9, p. 2419-2430, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M.. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. [s.l.], v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980. *Canadian Journal Of Physics*,

XU, G.; NIE, P.; DOU, H.; DING, B.; LI, L.; ZHANG, X. Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors. *Materials Today*, [S.L.], v. 20, n. 4, p. 191-209, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.003>.