

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

MONOGRAFIA

**Estudo das Propriedades Estruturais e
Energéticas de Nanoligas de CeO₂–ZrO₂ via
Simulações de Dinâmica Molecular**

Mylena Novaes Santos

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva.

*Dedico esta monografia à minha
mãe, meus irmãos e meu namorado,
com amor.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, por tudo, e à minha família, especialmente minha mãe e meus irmãos, pessoas mais importantes em minha vida, pelos quais venho me dedicando e que me ajudaram a passar por todas as etapas difíceis durante esses anos, em especial à minha mãe, por todo suporte. Nada disso seria possível sem eles.

Agradeço ao meu namorado e amigo, Bruno, por todo apoio nos últimos quatro anos. Sem ele, talvez não tivesse chegado tão longe.

Um agradecimento especial ao meu orientador Juarez L. F. Da Silva, por acreditar no meu potencial, pela confiança em mim depositada e pelo acompanhamento profissional e pessoal.

Agradeço também os membros do QTNNano, que me ajudaram a me sentir como parte do grupo, pelos momentos divertidos e por toda ajuda. Em especial, gostaria de agradecer à Jaqueline, muito eficiente na resolução dos problemas burocráticos, ao meu coorientador Tuanan C. Lourenço, por toda ajuda e Maurício Mocelim, por sua contribuição mais recente.

Agradeço aos amigos do alojamento, que tornaram a estadia mais leve, apesar dos problemas. Um agradecimento especial ao Rafael, meu veterano da moradia e de curso favorito. Agradeço também ao Antônio e à Juliana, a quem pude recorrer quando precisei. Gostaria de agradecer também à Rávila, Stella e Júlia por me acolherem no alojamento assim que cheguei, e pela troca de experiências muito especial nos primeiros dias dividindo o mesmo quarto.

Gostaria de agradecer aos funcionários do IQSC, como os do serviço de graduação, pela atenção e competência na resolução de problemas, aos professores do IQSC, monitores e técnicos de laboratório pelos ensinamentos e experiências compartilhadas, especialmente aos professores Artur e Éder pelos conselhos. Gostaria de agradecer a professora Eny, por me conceder a primeira bolsa de iniciação científica, contribuir para minha permanência na universidade e favorecer a aplicação de minhas habilidades práticas.

Agradeço também aos colegas do IQSC, o pessoal de Piracicaba da minha turma, dos quais eu era mais próxima, e ao pessoal da ênfase em materiais, que me ajudou nos estudos para as disciplinas, trabalhos em grupo, contribuiu para minha formação profissional e também com os momentos de descontração. Um agradecimento aos colegas de turma e veteranos que me acolheram na semana de recepção, pelos momentos especiais, incluindo os veteranos Leonardo, que já era membro do QTNNano e era como um exemplo para mim, Matias, Carlos, Thais e Ana, e tantos outros veteranos pelos quais tenho muito carinho.

Sou grata pelos meses em que fui monitora na Pró-aluno, essenciais para minha permanência na universidade.

Um agradecimento especial ao professor Marcelo por me motivar indiretamente no primeiro semestre a permanecer no curso.

Aos meus amigos Sabespianos, obrigada, por estarem sempre presentes.

Agradeço ao IQSC pela infraestrutura, à USP por todo o apoio e auxílios fornecidos através do PAPFE e à FAPESP e à FUSP pelo financiamento de minha pesquisa.

Resumo

Diante da necessidade de redução das emissões dos gases de efeito estufa, é buscado um entendimento atomístico mais profundo de sistemas de nanopartículas baseadas em CeO₂, que podem ser utilizados como catalisadores de reações de conversão destes gases em produtos químicos ou combustíveis de valor agregado. Com a exploração dos sistemas em escala nanométrica pode-se contribuir para o desenvolvimento ou manipulação de propriedades que podem afetar a atividade catalítica, considerando que nanopartículas podem ser mais eficientes que *bulks* análogos, por exemplo, e porque nessa escala a combinação de elementos químicos possibilita o melhoramento ou a alteração de propriedades. Nanomateriais baseados em óxidos de cério estão entre os promissores para diversas aplicações em catálise. No entanto, a céria apresenta desvantagens quando utilizada pura em catalisadores, de forma que a adição de ZrO₂ confere maior resistência à sinterização, poder de oxidação do óxido e melhor capacidade de armazenar oxigênio, mas para que a melhor performance de uma nanoliga Ce_{1-x}Zr_xO₂ possa ser alcançada é preciso entender a correlação entre estrutura, composição e tamanho. Assim, para atingir esse objetivo foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássicas, em que as estruturas de 10 Å a 30 Å foram obtidas por meio do protocolo adaptado de Sayle de síntese simulada, utilizando o pacote LAMMPS. Os sistemas contém de 96 a 768 átomos e as composições compreendem 0, 20, 40, 60, 80 e 100 % de Zr⁴⁺. A partir das análises de energia potencial em função da temperatura, difração de raios-X, ECN em relação à distância do centro de gravidade em complemento a análises morfológicas das estruturas em diferentes temperaturas durante a recristalização, foi observado que os menores sistemas a reproduzem propriedades de estrutura cristalina do tipo fluorita foram os sistemas Ce₅₆O₁₁₂ e Zr₁₀₈O₂₁₆. Foi verificado que a céria tem ordenamento cristalino mais definido e formato mais próximo ao de octaedro truncado a 0 K, sendo que passa primeiro pela transição de fase e nucleia antes das estruturas de ZrO₂, de forma que os átomos de Zr são inseridos próximos à estrutura recristalizada de céria nas soluções sólidas. Nos óxidos mistos foi visto que com a diminuição do tamanho dos sistemas e aumento na fração molar de dopante tem-se estruturas menos ordenadas e mais afetadas pela sua inserção. Com o melhor entendimento atomístico das propriedades estruturais e energéticas desses sistemas, com os resultados encontrados para a correlação entre morfologia, tamanho e composição, este trabalho pode contribuir para o melhoramento de catalisadores de nanopartículas baseadas em céria.

Palavras-chave: dinâmica molecular, nanopartículas, soluções sólidas, óxido de cério, óxido de zircônio.

Abstract

Faced with the need to reduce greenhouse gas emissions, it is sought a deeper atomistic understanding of nanoparticle systems based on CeO_2 , which can be used as catalysts for the conversion of these gases into added value chemicals or fuels. By exploring systems on a nanometric scale, it is possible to contribute to the development or manipulation of properties that can affect catalytic activity, considering that nanoparticles can be more efficient than analogous bulks, for example, and because at this scale the combination of chemical elements makes it possible to improve or change properties. Nanomaterials based on cerium oxides are among the promising ones for several applications in catalysis. However, ceria has disadvantages when used pure in catalysts, so that the addition of ZrO_2 confers greater resistance to sintering, oxidation power of the oxide and better capacity to store oxygen, but for the best performance of a $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanoalloy to be achieved, it is necessary to understand the correlation between structure, composition and size. Thus, to achieve this goal classical molecular dynamics simulations were performed, in which the structures from 10 Å to 30 Å were obtained through the Sayle's simulated synthesis adapted protocol, using the LAMMPS package. The systems contain from 96 to 768 atoms and the compositions comprise 0, 20, 40, 60, 80 and 100 % of Zr^{4+} . From the analyzes of potential energy as a function of temperature, X-ray diffraction, ECN in relation to the distance from the center of gravity in addition to morphological analyzes of structures at different temperatures during recrystallization, it was observed that the smallest systems to reproduce properties with a fluorite-type crystalline structure were the $\text{Ce}_{56}\text{O}_{112}$ and $\text{Zr}_{108}\text{O}_{216}$ systems. It was verified that ceria has a more defined crystalline order and a shape closer to that of a truncated octahedron at 0 K, and that it passes through the phase transition and nucleation before the structures of ZrO_2 , then the Zr atoms are inserted close to the recrystallized ceria structure in solid solutions. In the mixed oxides, it was seen that with the decrease in the size of the systems and the increase in the molar fraction of dopant, structures are less ordered and more affected by their insertion. With a better atomistic understanding of the structural and energetic properties of these systems, with the results found for the correlation between morphology, size and composition, this work can contribute to the improvement of ceria-based nanoparticle catalysts.

Keywords: molecular dynamics, nanoparticles, solid solutions, cerium oxide, zirconium oxide.

Conteúdo

1	Introdução	7
1.1	Motivação: Por que Estudar Nanopartículas de Misturas de Óxidos	7
1.2	Revisão: Nanopartículas de Óxidos de Cério e Zircônio	9
1.3	Problemas em Aberto	12
1.4	Objetivos	12
2	Metodologia	13
2.1	Dinâmica Molecular	13
2.1.1	Campo de Força	14
2.1.2	Algoritmo de Integração de Verlet	16
2.1.3	Controle de Temperatura e Pressão	18
2.2	Simulações	19
2.3	Detalhes Computacionais	20
3	Resultados e Discussões	24
3.1	Análise Morfológica dos Sistemas	24
3.2	Difração de Raios-X	25
3.3	Transição de Fase	28
3.4	ECN em Relação ao Centro de Gravidade	31
4	Conclusões	33
	Bibliografia	35

Introdução

1.1 Motivação: Por que Estudar Nanopartículas de Misturas de Óxidos

A constante queima de combustíveis fósseis tem gerado um aumento expressivo na emissão de gases intensificadores de efeito estufa, em especial o CO₂, o que resulta na intensificação do aquecimento global e consequentemente em temperaturas acima das médias esperadas. Além disso, as altas emissões de CO₂ também geram diferentes danos ao meio ambiente e ao seres vivos, como acidificação dos oceanos, extinção de espécies, modificações de correntes marítimas, derretimentos de calotas polares e as já conhecidas mudanças climáticas. Desta maneira, há uma urgência pela busca de métodos para a redução da concentração de dióxido de carbono da atmosfera e consequentemente a diminuição ou “controle” das mudanças climáticas.

Nos últimos 40 anos houve um aumento de aproximadamente 20 % na concentração de CO₂ na atmosfera, sendo a marca de 407,65 ppm atingida em setembro de 2019. Somado a isso, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, do inglês “*Intergovernmental Panel on Climate Change*”) previu em 2014 um aumento de 138 % nos custos de mitigação das mudanças climáticas relativos ao consumo de tecnologia padrão entre 2015 e 2100 [1]. Assim, é necessário o desenvolvimento de métodos viáveis para a diminuição/controle das emissões de CO₂ na atmosfera a fim de diminuir o impacto das mudanças climáticas e os custos associados.

Desta forma, tem-se como uma abordagem promissora a conversão de dióxido de carbono em produtos químicos e/ou combustíveis de alto valor agregado a fim de diminuir as emissões de CO₂ na atmosfera, contribuindo também para a substituição do uso de

combustíveis fósseis, que é uma das principais fontes das emissões de dióxido de carbono atualmente. Esta mudança contribuirá para a redução dos danos ambientais e dos custos relativos na mitigação das mudanças climáticas.

Dentre os diferentes métodos de conversão de dióxido de carbono, pode-se citar a sua conversão em metanol (CH_3OH) através da hidrogenação por catálise heterogênea utilizando diferentes materiais nanoestruturados, como os derivados de redes metalorgânicas (MOFs, do inglês “*Metal-organic Frameworks*”) e de zeólicas baseadas em imidazólio (ZIFs, do inglês “*Zeolitic Imidazolate Frameworks*”), incluindo os compósitos com Pd ou Cu [2].

Fora os avanços com catalisadores convencionais envolvendo metais, compostos intermetálicos e óxidos metálicos (principalmente materiais baseados em CeO_2), atenta-se para a exploração da catálise em escala nanométrica ou a nível atomístico [2, 3], o que possibilita a manipulação e o desenvolvimento de propriedades físicas e químicas que influenciam diretamente a atividade catalítica do material. Levando em consideração a composição e a estrutura atomística de uma nanopartícula*, é possível, através da simples adição de um elemento químico secundário ao material, aprimorar ou alterar propriedades específicas devido à combinação das diferentes características eletrônicas e estruturais dos elementos que o compõem [6, 7].

Além disso, o uso de nanopartículas (NPs) em catálise é uma alternativa promissora em comparação aos seus *bulks* análogos [2]. Em função da diferença de tamanho, propriedades físicas e químicas podem ser alteradas, com a possibilidade de melhorar a performance e a eficiência catalítica, por exemplo, com o uso de nanopartículas [2, 8, 9]. Ademais, com o uso de nanopartículas, as vantagens das catálises heterogênea e homogênea podem ser combinadas, propiciando atividade e seletividade singulares [3], de forma que para NPs de óxidos mistos propriedades podem ser ainda melhores. Nanomateriais baseados em óxidos estão envolvidos em uma grande variedade de aplicações em avanço, como, por exemplo, em reações de oxidação [10, 11], na indústria de gás [12] e no desenvolvimento de materiais inteligentes [13].

* Sendo nanopartículas e *clusters* partículas intencionalmente produzidas, uma nanopartícula é definida como tendo de 1 a 100 nm e com propriedades que diferem das apresentadas por partículas com mesma composição mas fora desta escala, apesar dessa definição ainda ser discutida [4]. *Cluster*, como irá aparecer adiante, é definido tipicamente como com menos de 1 nm, e para o qual o tamanho e a composição são conhecidos com precisão atômica [5].

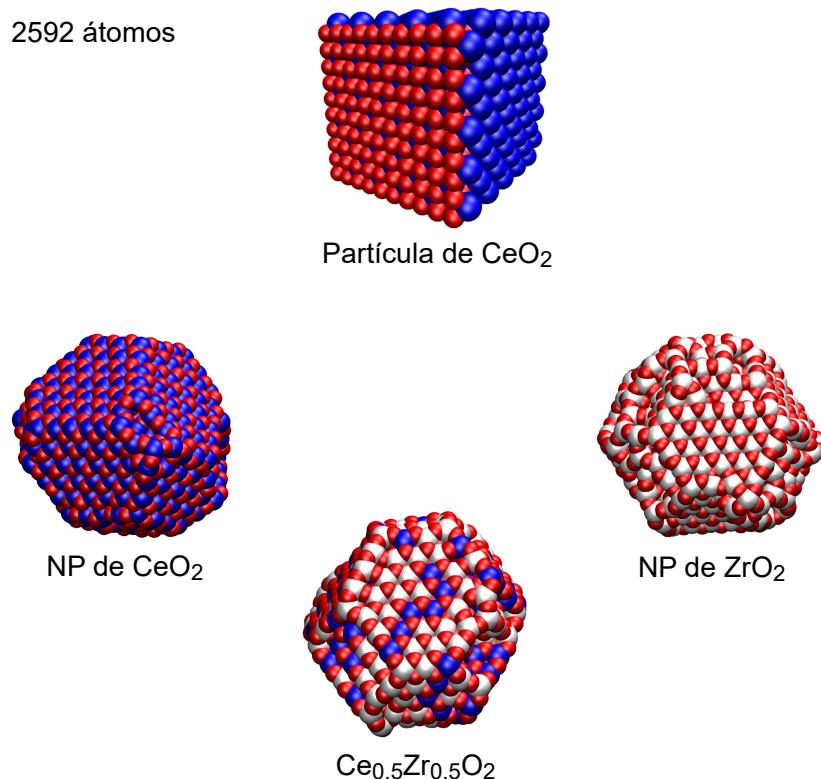
1.2 Revisão: Nanopartículas de Óxidos de Cério e Zircônio

Dentre os materiais promissores para diversas aplicações em catálise, destacam-se os baseados em óxido de cério [14–16], CeO₂, cuja ampla gama de aplicações se dá pela eficiente, rápida e reversível interconversão entre os estados de oxidação Ce(III) e Ce(IV) dos íons cério [17–20]. A céria possui diversas propriedades físico-químicas de alto interesse em diversos campos de aplicação, como seu alto poder oxidante [21], habilidade em liberar e absorver oxigênio (capacidade de armazenamento de oxigênio, OSC, do inglês *Oxygen Storage Capacity*) [22], além da possibilidade da sua combinação com diferentes metais, como o zircônio (Zr), o que resulta em efeitos sinérgicos e no aumento da performance do material para diferentes aplicações [8, 15, 23], como a de catalisadores automotivos, por exemplo, propiciando uma melhora nas propriedades redox e na estabilidade térmica [24, 25].

A solução sólida CeO₂–ZrO₂ é termodinamicamente metaestável em uma ampla faixa de composições com a separação de fases enriquecidas com Ce ou Zr. Em altas temperaturas, como a aproximadamente 1000 K [26], o comportamento segregatório do material é evidenciado e os átomos de Zr se localizam em regiões do caroço da nanopartícula, enquanto os átomos de Ce se concentram na superfície do material, o que pode ser explicado pelo caráter mais covalente da ligação Zr–O em relação à Ce–O [26]. Esse comportamento característico é de alta importância para a aplicação destas nanoligas em sistemas de catálise [8, 26], uma vez que se relaciona diretamente com as propriedades oxidantes/redutoras do material [26]. Assim, é necessário o entendimento da correlação entre estrutura, composição e distribuição dos átomos em uma nanoliga para, a partir disso, possibilitar o desenvolvimento de materiais com altas performances em diferentes aplicações.

Yang e colaboradores [27, 28] estudaram o comportamento redox das superfícies das soluções sólidas de CeO₂–ZrO₂, e verificaram a ocorrência de oxigênios não-equivalentes a partir da distorção na superfície provocada pelos átomos de Zr. Com isso, os oxigênios vizinhos ao átomo de Zr se relacionam a uma energia de formação de vacâncias mais baixa comparando-se com as vacâncias formadas pelos átomos mais próximos de Ce. Como sugerido por estes autores, esse comportamento acontece em virtude do maior raio dos

Figura 1.1 – Estruturas finais para as nanoligas de $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ obtidas através da técnica de síntese simulada, por meio de uma estrutura inicial cúbica de CeO_2 , derivada de um *bulk*. Todas as estruturas na Figura possuem 2592 átomos em sua composição. Átomos em vermelho, azul e branco são O^{2-} , Ce^{4+} e Zr^{4+} , respectivamente.



Fonte: Cedida pelos membros do grupo QTNNano Tuanan C. Lourenço e João Paulo A. de Mendonça.

íons Ce^{3+} em comparação aos Zr^{4+} , ocasionando a formação das vacâncias de oxigênio, de forma que os espaços deixados pelos ânions acabam por receber os íons Ce. Segundo Broqvist *et al.*, as vacâncias de oxigênio produzidas se relacionam diretamente com os elétrons da camada 4f do átomo de Ce, cujas espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} variam de forma dinâmica [19].

A distorção da estrutura cristalina que ocorre nas nanoligas de $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ está diretamente relacionada com a geometria com que os átomos de oxigênio se arranjam em torno dos átomos metálicos centrais, de modo que os diferentes íons de oxigênio apresentam diferentes distâncias de ligação com relação aos átomos de Zr e Ce. As distâncias de ligação Ce–O apresentam um valor intermediário entre a maior e menor distância de ligação Zr–O observada, enquanto as ligações Zr–O mais longas e portanto mais fracas promovem a mobilidade dos átomos de oxigênio no material, o que favorece a sua aplicação catalítica devido a habilidade do material em “liberar” oxigênios para

reações [8], de forma que a inserção de Zr promove perturbações no comportamento estrutural e eletrônico da céria [29]. As vacâncias deixadas pelos átomos de oxigênio elevam a capacidade da nanoliga de armazená-lo, e essa função é aprimorada com a adição de metais nobres aos óxidos mistos de céria-zircônia, haja vista que a mistura é mais eficiente que a céria pura [8].

A utilização de céria pura em catalisadores apresenta algumas desvantagens, pois sua sinterização leva à diminuição da capacidade de armazenamento de oxigênio, o que limita a circulação entre os estados de oxidação dos átomos de Ce, além da baixa resistência às temperaturas aos quais são submetidos e o baixo desempenho em baixas temperaturas (propriedades redox reduzidas; menor OSC e interconversão entre os estados de oxidação do cério) [22, 30]. Desta forma, a adição de ZrO_2 à céria acarreta uma melhora nestes problemas [22, 30]. Assim, a adição de ZrO_2 às nanopartículas de CeO_2 , ocasionando a formação de uma nanoliga $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, resulta em um aumento da performance do catalisador devido a combinação dos três principais fatores: *i*) maior resistência à sinterização; *ii*) maior poder de oxidação do óxido e *iii*) aprimoramento da capacidade de armazenamento de oxigênio da nanoliga [31].

As principais aplicações das nanoligas de céria-zircônia incluem o amplo uso em catalisadores de três-vias, TWCs, do inglês *three-way catalysts*, cuja eficiência depende da eficiência na capacidade de armazenar e liberar oxigênio [32]. Somado a isso, atuam melhorando os processos de reforma de metano para produção de hidrogênio, assim como as reformas secas de dióxido de carbono, removendo gases de efeito estufa e convertendo-os em outros materiais combustíveis [2, 8]. O desenvolvimento de materiais baseados em $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ com propriedades físico-químicas específicas pode significar um grande avanço na direção do desenvolvimento dispositivos viáveis para conversão de CO_2 para diferentes aplicações. Vale ressaltar que nanoligas baseadas em céria e zircônia possuem aplicações em diversos setores, como supercapacitores [33], baterias [34], sistemas biológicos [35, 36], entre outros [37]. Contudo, para que a melhor performance de uma nanoliga de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ seja alcançada, é necessário entender as correlações entre as frações dos íons Ce e Zr, a estrutura do material e os efeitos da temperatura nas propriedades estruturais e energéticas do sistema, de forma que um estudo criterioso sobre as propriedades das nanoligas de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ contribuirá para as ciências de materiais como um todo.

1.3 Problemas em Aberto

Mesmo com o contínuo desenvolvimento e aprimoramento no estudo das propriedades estruturais e energéticas acerca de *clusters* e superfícies de céria-zircônia [25, 38–40], existem ainda diversas questões abertas com relação à correlação entre propriedades físico-químicas como composição e tamanho das nanoligas desses óxidos e suas propriedades termodinâmicas, de forma que se observa uma falta de informações quando se trata desses compostos, em especial. Desta maneira, busca-se um entendimento atomístico mais profundo das nanopartículas formadas pela combinação de céria e zircônia, e para que seja alcançado, é necessário estudar nessa escala a morfologia dos óxidos puros e entender como esta é alterada com a obtenção das soluções sólidas, observando nestes sistemas como os átomos são distribuídos e de maneira a possibilitar a correlação com o tamanho e a composição, verificando também o efeito da temperatura sobre as propriedades. Com isto, será possível entender as relações entre a composição do material e os efeitos sinérgicos que advém da combinação dos óxidos de cério e zircônio. Com o entendimento destas relações, este trabalho poderá contribuir para que materiais com propriedades físico-químicas otimizadas e melhores performances para diferentes aplicações sejam desenvolvidos.

1.4 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e energéticas de nanoligas de, aproximadamente, 10 a 30 Å, contendo de 96 a 768 átomos, formados por misturas binárias de CeO_2 – ZrO_2 através de simulações de dinâmica molecular com campos de força clássicos (de segunda-geração) implementados no pacote de simulação por dinâmica molecular LAMMPS [41].

Os objetivos específicos envolvem:

- Estudar e compreender as características das nanopartículas de céria e zircônia a respeito de suas estruturas;
- Verificar o efeito da dopagem dos sistemas CeO_2 com Zr na morfologia e propriedades: verificar os efeitos de composição e tamanho;
- Entender a preferência de localização de cada cátion nas nanoligas com base nos efeitos de temperatura e transição de fase, bem como verificar a estrutura cristalina dos sistemas de maneira quantitativa.

Metodologia

Nesta seção serão abordados os aspectos teóricos das ferramentas computacionais utilizadas, os detalhes técnicos envolvidos nas simulações realizadas, bem como uma descrição a respeito de toda a parametrização escolhida.

2.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular clássica (DM) é um método de simulação computacional utilizado para estudar a evolução temporal de um sistema em um determinado espaço de fase, que é o espaço formado pelo conjunto das posições e momentos das partículas. Trata-se de um problema de muitos corpos em que a movimentação dos núcleos é regida pela mecânica clássica e de forma que as quantidades observáveis são obtidas em função do espaço de fase. Desta forma, todas as interações entre os átomos são descritas através da mecânica clássica: os elétrons não são tratados como envolvendo a dualidade onda/partícula, mas sim como cargas pontuais fixadas nos átomos. Em termos simplificados, a energia potencial do sistema a 0 K e sem a ação de forças externas advém das interações entre os átomos, as quais podem ser divididas entre “ligadas” e “não ligadas”, descritas através de um conjunto de parâmetros chamado campo de força [42].

As vantagens das simulações por dinâmica molecular clássica incluem a obtenção de efeitos do *ensemble* como temperatura e pressão e o baixo custo computacional que permite a simulação de dezenas de milhares de átomos, além da fácil interpretação dos resultados obtidos, que é feita com o auxílio da mecânica estatística [43]. Enquanto as simulações baseadas na teoria do funcional de densidade, DFT, do inglês *density functional theory* são a melhor escolha para a investigação de *clusters* pequenos, em que se tem um interesse no

entendimento das propriedades eletrônicas dos materiais, as simulações de DM permitem investigar nanoligas de tamanhos variados, entre 10 e 50 Å [44], assim como os efeitos de temperatura nas propriedades dos sistemas. Este método de simulação computacional têm sido amplamente utilizado no estudo de materiais baseados em céria e zircônia para diferentes aplicações e objetivos [19, 34, 45], e possibilita explorar a nucleação durante o processo de síntese do material e o efeito de sua morfologia sobre a sua capacidade oxirreductora [44], por exemplo, assim como contribui para o desenvolvimento de diferentes aplicações, como supercapacitores e materiais biológicos [33, 36].

A evolução temporal do sistema é obtida por meio da resolução das equações clássicas de movimento, como a que representa a 2^a lei de Newton, dada por [43]:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i, \quad (2.1)$$

na qual m_i , \mathbf{a}_i e \mathbf{F}_i são respectivamente a massa de uma dada partícula i , a aceleração e a força nela atuantes, sendo que esta última a 0 K pode ser descrita pelo gradiente da energia total em função das coordenadas atômicas $E_{tot}(\mathbf{R}^{3N})$, em que $\mathbf{R}^{3N} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_N)$ representa a descrição completa das coordenadas atômicas de $3N$, sendo N é o número de átomos. Desta maneira, para um sistema atômico simples, \mathbf{F}_i pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_{tot}(\mathbf{R}^{3N}) = -\frac{\partial E_{tot}(\mathbf{R}^{3N})}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (2.2)$$

na qual \mathbf{R}_i é o vetor posição da partícula, $\mathbf{R}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Por fim, utilizando as Equações 2.1 e 2.2 e considerando a aceleração \mathbf{a}_i da partícula como sendo a segunda derivada da posição em relação ao tempo t , ($\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2}$), pode-se estabelecer a seguinte relação [43]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\left(\frac{\partial E_{tot}(\mathbf{R}^{3N})}{\partial x_i}, \frac{\partial E_{tot}(\mathbf{R}^{3N})}{\partial y_i}, \frac{\partial E_{tot}(\mathbf{R}^{3N})}{\partial z_i} \right) = \mathbf{F}_i. \quad (2.3)$$

2.1.1 Campo de Força

O campo de força é dado pelo conjunto completo de potenciais de interação entre as partículas que descrevem um determinado sistema, constituindo a energia potencial total [42]. Como dito anteriormente, a 0 K e sem a ação de forças externas, a energia total E_{tot} do sistema é descrita pela somatória das interações “ligadas” e “não ligadas”

das partículas, as quais são descritas pelos parâmetros do campo de força. As interações de átomos ligados envolvem os estiramentos das ligações químicas, deformação angular e torções de ângulos diedros [42]. Em geral, os estiramentos de ligações e as deformações angulares são descritos através de um potencial harmônico, como o de Hooke [42], enquanto as torções de ângulos diedros podem ser representadas através de funções de cossenos [42]. As interações interatômicas de átomos não ligados são geralmente descritas através dos potenciais de Coulomb, para as interações de longo alcance, e potenciais intermoleculares do tipo Lennard–Jones ou Buckingham, para as interações de van der Waals, ou de curto alcance [42].

Além das simulações de DM clássicas, existem as simulações de dinâmica molecular *ab initio*, nas quais são levadas em consideração as contribuições eletrônicas dos sistemas obtidos com o uso de métodos baseados em mecânica quântica, como a teoria do funcional de densidade. No caso deste trabalho foram realizadas apenas simulações clássicas. Além disso, devido à natureza dos materiais simulados, sólidos iônicos, o campo de força escolhido para as simulações foi o campo força do tipo Born parametrizado por Grimes e colaboradores [46], o qual tem sido amplamente utilizado para materiais baseados em CeO₂, oferecendo resultados estruturais comparáveis a experimentais [44, 47]. O campo de força de Born é baseado na combinação dos potenciais de Coulomb e Buckingham e é descrito pela seguinte equação:

$$E_{tot}(\mathbf{R}^{3N}) = \sum_{i,j} \left[\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \left(A e^{\frac{-r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} \right) \right], r_{ij} < r_{cut}, \quad (2.4)$$

na qual r_{ij} se refere à distância entre os átomos i e j , q_i e q_j são suas respectivas cargas e ϵ_0 , a constante de permissividade no vácuo, enquanto A , C e ρ são parâmetros de Buckingham para os pares atômicos. Para ambos os potenciais r_{cut} é o raio de corte, a partir do qual o potencial é nulo, e este parâmetro deve ser definido junto com outras condições de contorno para que as interações indesejadas não sejam calculadas e o custo computacional seja reduzido, sem prejudicar a qualidade dos resultados. Para as simulações realizadas neste projeto, o r_{cut} foi obtido através de um conjunto de simulações de *benchmark* realizadas durante a etapa de treinamento das técnicas.

Além de não incluir os termos para átomos ligados, a Equação 2.4 não contém potenciais relacionados à polarizibilidade de carga. Quanto à etapa de *benchmark*, foram considerados quatro tamanhos para sistemas de céria, a partir dos quais os demais foram

Tabela 2.1 – Performances para cada simulação em quantidades de nanossegundos realizados a cada 24 horas.

r_{cut}	Ce ₃₂ O ₆₄	Ce ₇₂ O ₁₄₄	Ce ₁₈₀ O ₂₁₆	Ce ₂₅₆ O ₅₁₂
20 Å	322,013	106,285	26,074	6,812
35 Å	359,405	100,666	28,531	7,174
50 Å	313,822	102,720	28,534	7,689

definidos: Ce₃₂O₆₄, Ce₇₂O₁₄₄, Ce₁₀₈O₂₁₆ e Ce₂₅₆O₅₁₂. Neste procedimento, a partir das estruturas relaxadas, os valores médios de energia potencial, organização das estruturas finais e performance resultantes das simulações de amorfização foram comparados com relação aos raios de corte de 20, 35 e 50 Å, sendo o r_{cut} definido também utilizado nas simulações de recristalização. A Tabela 2.1 mostra os dados de performance para cada raio de corte. Os principais resultados encontrados mostraram que um raio de corte de 20 Å foi suficiente para contabilizar todas as interações atômicas e então descrever a energia potencial média nos sistemas com até 72 cátions, enquanto para os sistemas maiores os resultados não variaram significativamente a partir do r_{cut} intermediário. Para estes sistemas foi possível verificar uma tendência definida entre performance e r_{cut} , sendo que a performance aumentou com o aumento no raio de corte, comportamento que pode ser explicado com base na paralelização do LAMMPS. Assim, o raio de corte selecionado foi o de 50 Å, o qual proporcionou resultados altamente precisos sem afetar consideravelmente a performance ou o custo computacional das simulações.

2.1.2 Algoritmo de Integração de Verlet

A Equação 2.1 representa a força resultante em cada partícula do sistema. Entretanto, a resolução das equações de movimento deve ser feita através de métodos de diferenças finitas, no qual as posições, velocidades e acelerações dos átomos são obtidos em pequenos espaços de tempo chamados de tempo de integração, Δt , o qual deve ser suficientemente pequeno a fim de tornar possível a obtenção do tempo de interação entre íons ou até mesmo uma vibração de uma ligação C–H, o que geralmente ocorre em tempos da ordem de fentossegundos.

O algoritmo de integração no tempo deve ser preciso, rápido, reversível e de fácil implementação. Dentre os métodos disponíveis, o algoritmo de Verlet [48] e suas variações são largamente os mais utilizados e bem estabelecidos, oferecendo acurácia de até Δt^4 e

uma excelente conservação de energia. Este algoritmo se baseia na solução direta das equações de DM de segunda ordem, permitindo a determinação da posição dos átomos em um tempo futuro através das posições e acelerações $\mathbf{a}_i(t)$ das partículas no tempo t atual e anterior. O algoritmo de Verlet é descrito pela seguinte expressão [43]:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 , \quad (2.5)$$

de forma que, no tempo t , presente, $\mathbf{R}(t)$ são as posições e $\mathbf{a}(t)$ acelerações, enquanto $\mathbf{R}(t + \Delta t)$ e $\mathbf{R}(t - \Delta t)$ são as posições nos momentos seguinte e anterior, respectivamente. Uma observação interessante sobre a Equação 2.5 é a falta dos termos com relação às velocidades das partículas, o que se dá pelo fato de que tal equação é o resultado de uma série de Taylor em relação à $\mathbf{R}(t)$:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \Delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\mathbf{a}(t) + \dots , \quad (2.6)$$

$$\mathbf{R}(t - \Delta t) = \mathbf{R}(t) - \Delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\mathbf{a}(t) - \dots , \quad (2.7)$$

assim, a junção destas séries de Taylor, i.e., as Equações 2.6 e 2.7, elimina os termos da velocidade das partículas, resultando na Equação 2.5. Desta maneira, o cálculo das velocidades pode ser realizado quando necessário, utilizando a seguinte equação:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \Delta t) - \mathbf{R}(t - \Delta t)}{2\Delta t} . \quad (2.8)$$

Embora o algoritmo de Verlet ofereça resultados precisos, muitos outros algoritmos foram desenvolvidos a partir de sua formulação a fim de aumentar a precisão dos cálculos das trajetórias. Entre estes algoritmos pode-se citar o algoritmo de “velocity-Verlet”, o qual se encontra como método padrão para a solução das equações de movimento no *software* LAMMPS e foi utilizado neste trabalho.

Diferente da Equação 2.5, o algoritmo de *velocity*-Verlet requer o cálculo das velocidades em intervalos de tempo intermediários ($\frac{1}{2}\Delta t$). Desta forma, velocidades (\mathbf{v}) e posições \mathbf{R} são calculados pelas seguintes equações [43]:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\mathbf{a}(t) + \Delta t\mathbf{v}(t) , \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] . \quad (2.10)$$

Em termos práticos, as novas posições e velocidades no tempo $t + \Delta t$ são obtidas em um processo de 4 etapas: (i) as novas posições \mathbf{R} são obtidas utilizando a Equação 2.9. Uma vez que as posições foram obtidas, (ii) as velocidades são obtidas nos tempos intermediários da seguinte maneira:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\mathbf{a}(t) . \quad (2.11)$$

Então (iii) as forças e acelerações no tempo $t + \Delta t$ são então calculadas, e (iv) as velocidades no tempo seguinte ($t + \Delta t$) são obtidas por:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t\mathbf{a}(t + \Delta t) . \quad (2.12)$$

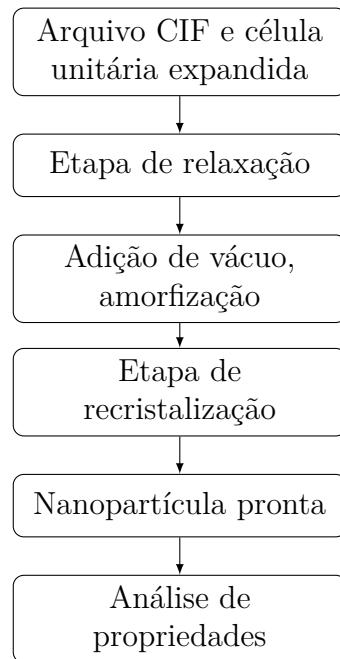
Ao fim deste processo de 4 etapas, o algoritmo é reiniciado e executado novamente em cada tempo de integração até o fim da propagação das trajetórias, ou seja, até o fim da simulação.

2.1.3 Controle de Temperatura e Pressão

A integração das equações clássicas de movimento mantém o número de partículas, volume e energia total de um sistema constantes, de maneira que a trajetória é gerada em um ensemble NVE [42, 49]. Para que os resultados das simulações possam ser comparados com experimentais é necessário trabalhar com temperatura e pressão constantes [42, 49], sendo que o controle destas propriedades termodinâmicas pode ser feito através do uso de algoritmos termostatos e barostatos. A temperatura e a pressão podem ser controlados através da modificação das equações Newtonianas de movimento ou das velocidades das partículas durante a simulação [49]. Com relação às simulações isotérmicas-isocóricas, *ensemble* canônico, NVT, tem-se entre os termostatos muito utilizados [49, 50] o de Nosé-Hoover, implementado no pacote LAMMPS. Fornecendo o mais rigoroso controle da temperatura [42], através do escalonamento da velocidade, esse método se baseia na extensão do sistema, onde a temperatura é controlada através da introdução de um banho térmico e um grau de liberdade adicional: um termo para a massa do sistema [42, 49, 50].

Similar à abordagem do controle da temperatura é a do controle da pressão [42],

Figura 2.1 – Fluxograma detalhando o procedimento de Síntese Simulada.



Fonte: Autoria própria.

que pode ser realizado a partir do escalonamento do volume do sistema [42]. O barostato de Nosé-Hoover, associado ao *ensemble* isobárico-isotérmico, NpT, também está implementado no LAMMPS.

2.2 Simulações

Recentemente o grupo QTNano desenvolveu uma adaptação do protocolo de “*Simulated Synthesis*” utilizado por Sayle [51–53] e colaboradores para o estudo de nanopartículas de CeO₂. Neste método, diferentes nanopartículas podem ser obtidas através de uma estrutura cristalina inicial obtida diretamente de dados experimentais através de um arquivo de informação cristalográfica. Com este procedimento é possível gerar nanopartículas de diferentes tamanhos e composições, em que as estruturas finais obtidas são baseadas apenas nas interações entre os átomos e na evolução temporal do sistema, sem influência ou indução do usuário da técnica, resultando assim em propriedades estruturais e termodinâmicas mais acuradas.

O processo de síntese simulada envolve três etapas principais; (*i*) relaxação da estrutura cristalina inicial, (*ii*) amorfização e (*iii*) recristalização da nanopartícula. A Figura 2.1 resume todas as etapas para a produção e análise das nanopartículas de céria e zircônia.

Como primeira etapa é construída a estrutura cristalina inicial a partir do arquivo CIF, do inglês, *Crystallographic Information File*, do cristal de CeO₂ obtido no banco de dado COD, do inglês *Crystallography Open Database* [54, 55]. Após a obtenção da estrutura cristalina inicial é realizada uma etapa de relaxação do cristal utilizando as simulações de dinâmica molecular. Esta etapa é essencial para a minimização de energia potencial do sistema. Após a relaxação do cristal, é adicionado vácuo à caixa de simulação a fim de neutralizar as interações entre as partículas da caixa e suas imagens geradas pelas condições periódicas de contorno, que se expandem nas três dimensões. Além disso, o vácuo também garante espaço suficiente para a translação dos átomos e da nanopartícula durante as etapas de amorfização e recristalização. Maiores detalhes serão dados a seguir.

2.3 Detalhes Computacionais

Para todas as etapas das simulações e nanopartículas, desde os primeiros testes, foi utilizado o campo de força do tipo Born parametrizado por Grimes e colaboradores [46], o qual está mostrado na Tabela 2.2. O raio de corte para os potenciais de Couloumb e de Buckingham, definido na etapa de *benchmark*, foi de 50 Å, viabilizando o cálculo de todas as interações dentro das nanopartículas dado que a maior delas tem um raio de aproximadamente 16 Å. Este campo de força tem sido amplamente utilizado no estudo de nanopartículas, superfícies e cristais de diversos óxidos de metais de transição, oferecendo ótimos resultados quando comparados à medidas experimentais [56, 57] como para comprimentos de ligação, funções de distribuição radial, densidade [56] e condutividade térmica [57]. Além disso, todos os parâmetros se encontram disponíveis na literatura para uma ampla gama de materiais [46]. Durante as simulações foi empregado o modelo de carga total, no qual os átomos de cério e oxigênio possuem cargas 4 e -2, respectivamente. Temperatura e pressão foram controlados pelo barostato e termostato de Nosé-Hoover, com tempos de acoplamento de 10 fs. O algoritmo de Verlet foi utilizado em sua forma *velocity*-Verlet como implementado no pacote de simulação LAMMPS, com um tempo de integração de 1 fs. As etapas de amorfização e recristalização foram realizadas no *ensemble* NVT, enquanto a etapa de relaxação foi realizada no *ensemble* NpT a 1 bar e não será explorada com mais detalhes, dado que é tida apenas como ponto de partida para a simulação de amorfização. Nas simulações, para as nanoligas Ce_{1-x}Zr_xO₂ foram

Tabela 2.2 – Parâmetros de Coulomb e Buckingham envolvidos nas simulações, no qual as unidades de A , ρ e C são 1×10^{-6} eV, Å e eVÅ⁶, respectivamente, considerando que para as interações $M\text{-}M$ ($M = \text{Ce}, \text{Zr}$) as duas últimas constantes são nulas.

Interação	ρ	A	C
$\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$	0,3547	1809,68	20,40
$\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$	0,3477	1502,11	5,10
$\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$	0,2192	9547,96	32,00
$\text{M}^{4+}\text{-M}^{4+}$	0,00	∞	0,00

Fonte: Minervini e colaboradores [46].

consideradas seis composições, $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, com tamanhos que variam de 32 a 256 cátions. Para alguns tamanhos foi necessário remover átomos para atingir a quantidade estequiométrica adequada. Os sistemas foram definidos com base em artigos teóricos relacionados às nanoligas de céria e zircônia e a partir de tamanhos que são normalmente simulados através da DFT, de maneira que sistemas maiores foram simulados para se verificar a mudança de comportamento e, comparando-os com os sistemas menores, possíveis limitações do campo de força. Para a obtenção das soluções sólidas foi realizada a substituição randômica de cátions Ce^{4+} por Zr^{4+} , utilizando para isso comandos específicos do *software* ATOMSK. As nanoligas foram simuladas em caixas nas quais foi adicionado vácuo com comprimentos de ao menos 400 Å. O tamanho da caixa, bem como o raio de corte definido garantem a não interação das nanopartículas com suas imagens geradas pelas condições periódicas de contorno.

Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote de simulação de dinâmica molecular *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, LAMMPS [41] versão março de 2020. As análises e preparação de estruturas iniciais foram feitas com o auxílio de pacotes externos, como os *softwares* ATOMSK [58] versão beta-0.10.6 e OVITO [59] versão 3.6.0, além de códigos escritos especificamente para este trabalho.

Em cada etapa do processo de síntese simulada foram utilizadas diferentes temperaturas e variações na mesma. Para o relaxamento do cristal foi utilizado uma temperatura de 300 K, ao passo que as simulações de amorfização foram realizadas entre 5500 e 8500 e 10 500 K, em duas etapas. As estruturas amorfas foram resfriadas em simulações nas quais as temperaturas foram abaixadas de 5500 K até 0 K com diferentes rampas de temperatura, com mais detalhes a seguir. O processo de abaixamento de

temperatura é chamado de “*step annealing*”. Este procedimento consiste de sucessivos passos de redução da temperatura e em que é mantida constante e garante uma recristalização lenta, fornecendo tempo suficiente para que os átomos possam se acomodar em suas posições de equilíbrio, gerando uma estrutura final de baixa energia e organizada como consequência.

Com relação à simulação de recristalização, descrita a seguir, para esta foi executado um protocolo menos detalhado nas etapas iniciais do projeto, em que foi realizada em 112 ns para todos os sistemas e com redução da temperatura, alternada com os passos em que a temperatura foi mantida constante, a 100 K ns^{-1} ao longo de toda a simulação. A partir da comparação da morfologia de todas as estruturas ao final das simulações provenientes de cada protocolo, foi verificado que com o otimizado as nanopartículas apresentaram uma morfologia mais definida e a estrutura cristalina foi melhor descrita nos sistemas. Isto mostra que quanto mais lenta e mais detalhada é a simulação de recristalização, mais definidas são as nanopartículas.

Simulações de Amorfização e de Recristalização

As etapas de amorfização e recristalização foram adaptadas do protocolo de Sayle [60] e de recente trabalho publicado pelo grupo [44], que trata de nanoligas baseadas em céria. Como foram estudados sistemas relativamente pequenos, um protocolo detalhado e aprimorado depois de vários testes foi implementado. A primeira etapa das simulações de amorfização contém os seguintes passos:

1. 1 ns com temperatura constante a 10 500 K;
2. Redução de 10 500 K a 5500 K por mais 1 ns;
3. Temperatura fixa a 5500 K pelos 4 ns finais.

Devido à alta temperatura e ao movimento das nanopartículas, o último passo foi estendido quando necessário até a obtenção da estrutura amorfa sem átomos ou *clusters* evaporados. Para evitar a evaporação dessas espécies químicas por conta da alta energia cinética foram adicionadas paredes de Lennard-Jones 12-6 às caixas utilizando σ , ϵ e raio de corte de respectivamente 1 Å, $1 \text{ eV} \text{\AA}^{-2}$ e 1 Å. Na segunda etapa as paredes foram removidas e as estruturas foram fixadas no centro das caixas, com seus momentos linear e angular zerados a cada 500 passos de simulação, de modo que foi realizada da seguinte maneira:

1. Para garantir a amorfização da nanopartícula, redução de 8500 K a 5500 K por 1 ns;
2. Temperatura constante a 5500 K por 4 ns.

Quanto à etapa de recristalização das estruturas, a fim de melhorar o processo a simulação foi dividida em três blocos, como para os sistemas com menos de 108 cátions: (*i*) uma dada variação de temperatura acima da transição de fase; (*ii*) outra taxa de redução da temperatura, próxima da transição de fase; (*iii*) a maior rampa de temperatura, passada a temperatura de transição de fase, em que não há mudança significativa na morfologia das estruturas, como encontrado anteriormente em outro trabalho do grupo [44]. A transição de fase foi definida com base no maior decaimento da energia potencial em função da temperatura. Para os sistemas com até 108 cátions a recristalização foi realizada do seguinte modo:

1. Alternância entre redução a 10 K ns^{-1} e temperatura constante por mais 1 ns, de 5500 K a 1500 K;
2. À 1500 K a rampa de temperatura passa a 50 K ns^{-1} , mantendo-se a alternância de temperatura a cada ns, até o alcance de 500 K;
3. A partir de 500 K e até 0,001 K, redução da temperatura a 100 K ns^{-1} com a alternância com 1 ns de temperatura fixa, totalizando 850 ns de simulação.

Para os sistemas com mais de 108 cátions, devido ao custo computacional e a fim de melhor abordar a região de transição de fase, a recristalização foi realizada em 330 ns, seguindo os seguintes passos:

1. Redução da temperatura a 50 K ns^{-1} de 5500 a 4500 K alternada com temperatura constante por 1 ns;
2. De 4500 K a 2500 K os ns de redução de temperatura foram simulados a 20 K ns^{-1} ;
3. Redução de temperatura a 50 K ns^{-1} de 2500 K a 500 K em alternância aos ns de temperatura constante;
4. De 500 K até 0,001 K, redução da temperatura a 100 K ns^{-1} alternados com os ns de temperatura constante.

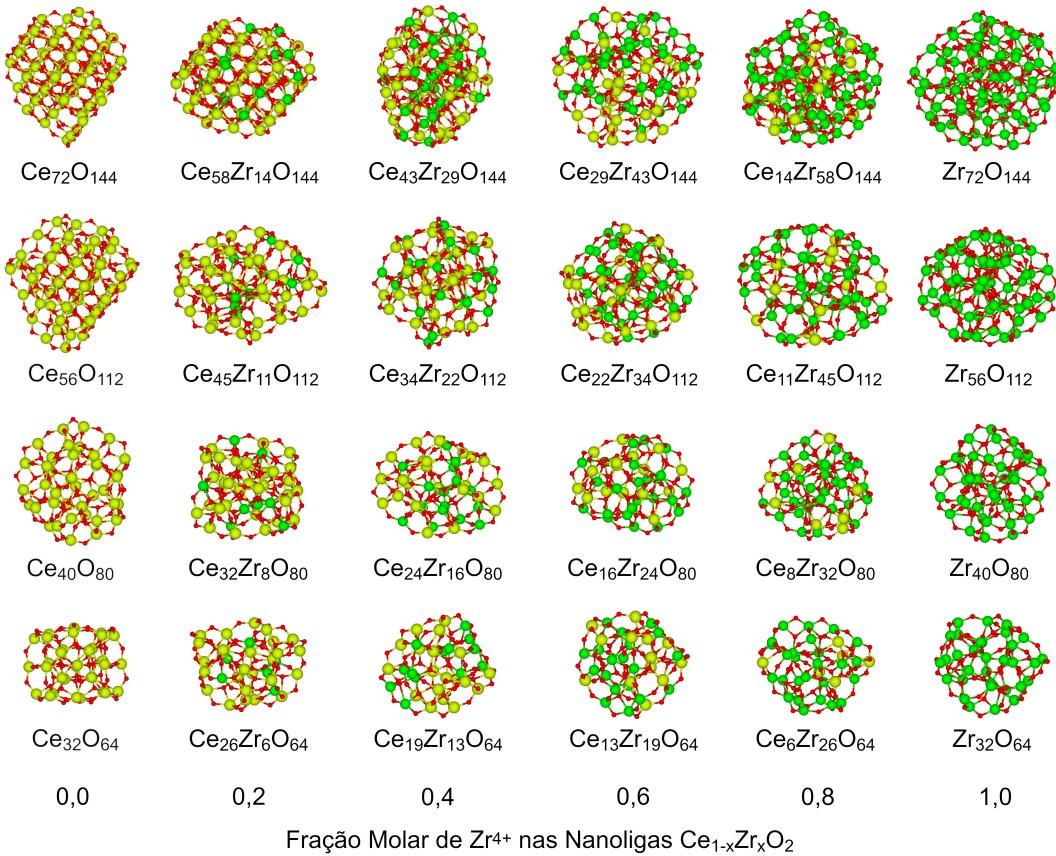
Resultados e Discussões

3.1 Análise Morfológica dos Sistemas

A Figura 3.1 mostra as estruturas que contém de 32 a 72 cátions. Dentre esses sistemas pode-se observar claramente as superfícies de menor energia e o formato mais próximo do octaedro truncado, características associadas à estrutura cristalina do tipo fluorita [61–63], nas estruturas $\text{Ce}_{56}\text{O}_{112}$ e $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$. Estes sistemas apresentam um ordenamento cristalino mais definido que as estruturas de ZrO_2 , que apresentam estrutura cristalina mais interna, o que está associado às superfícies mais arredondadas. De modo geral, é possível observar uma perda de ordenamento à medida que a fração molar de Zr^{4+} aumenta. Entretanto, não é possível notar uma diferença de comportamento significativa com relação aos sistemas que contém até 40 cátions devido ao tamanho relativamente pequeno e à ausência de evidências para a estrutura cristalina, embora apresentem algum nível de organização estrutural. No caso dos sistemas com 72 cátions o ordenamento cristalino bem definido ocorre, mas deixa de ser observado a partir da fração molar de 0,4 de Zr^{4+} . Assim, além do efeito da composição há o efeito de tamanho que afeta o comportamento dos sistemas: no caso dos sistemas com 72 cátions o comportamento é menos afetado pelo aumento na concentração de dopante em comparação aos sistemas com 56 cátions. Os sistemas menores, para os quais não se pode diferenciar a organização estrutural, são os mais afetados.

O segundo conjunto de sistemas, contendo de 108 a 256 cátions, é mostrado na Figura 3.2. Desta vez, todos os sistemas apresentam estrutura cristalina mais definida, pois é possível observar os planos (111), e todos têm formatos ainda mais próximos do octaedro truncado conforme evoluem em tamanho e têm a concentração relativa de

Figura 3.1 – Estruturas de menor energia de todos os tamanhos e composições para as quatro menores nanoligas $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ a 0 K.



Fonte: Autoria própria.

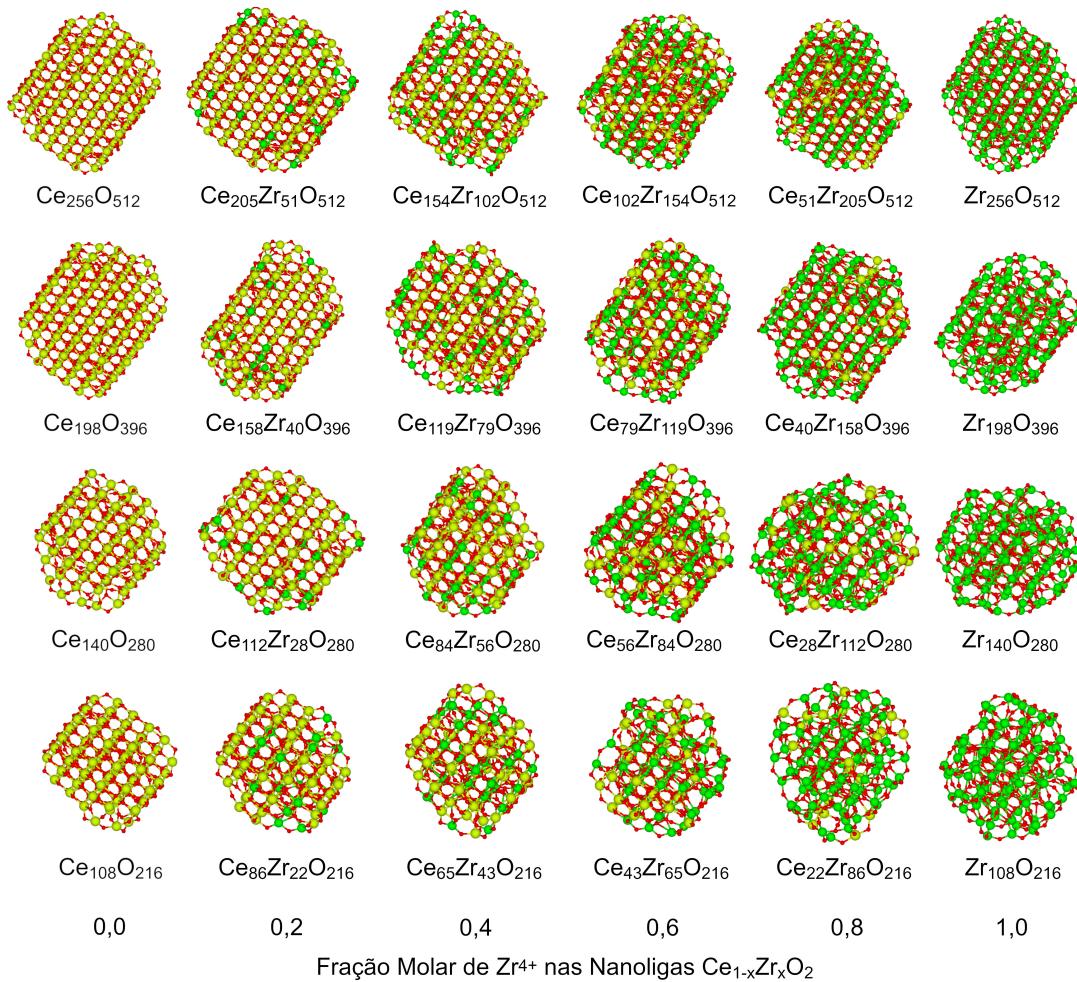
dopante reduzida. Por outro lado, a diferença de comportamento entre os sistemas que contém 108 cátions é mais evidente quando comparada à apresentada pelos que contém 256.

3.2 Difração de Raios-X

Os resultados para a análise de difração de raios-X são mostrados na Figura 3.3. Esta análise foi realizada utilizando a ferramenta de difração de raios-X do LAMMPS [64]. Para complementar o entendimento dos resultados, esta foi também realizada para um sistema de referência obtido sem o processo de simulação, um fragmento de *bulk* de céria contendo 256 cátions, retirado de uma estrutura expandida a partir do arquivo CIF.

Como mostrado na Figura 3.3 pode-se verificar a similaridade no perfil de difração de raios-X para céria e zircônia à medida que o tamanho dos sistemas aumenta, o que

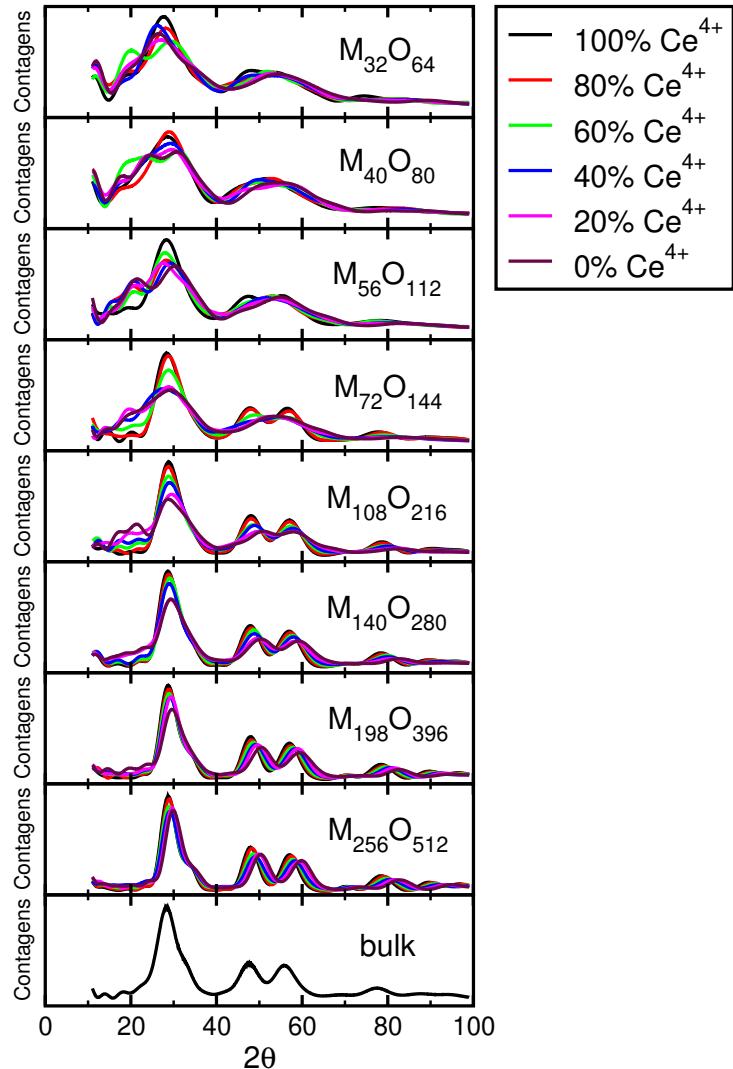
Figura 3.2 – Estruturas de menor energia de todos os tamanhos e composições para as quatro maiores nanoligas $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ a 0 K.



Fonte: Autoria própria.

está de acordo com o esperado [44], já que ambos têm uma mesma estrutura cristalina, cúbica do tipo fluorita [29, 65, 66], grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Mais uma vez é possível verificar os efeitos de composição e tamanho: As estruturas de ZrO_2 têm um perfil menos definido em comparação às de CeO_2 análogas, o que pode ser evidenciado com os sistemas menores, cuja resolução dos picos é em muito reduzida com o aumento na fração molar de dopante, ao passo que para os sistemas maiores a resolução é menos prejudicada com o aumento na concentração de Zr^{4+} e o perfil das estruturas mais se aproxima do apresentado pela estrutura de referência. Os padrões de difração, morfologia, transição de fase — esta, abordada adiante — e comportamento, de maneira geral, menos definidos para os sistemas menores, ou ainda os sistemas de zircônia, pode ter ocorrido em razão de possíveis limitações do campo de força, que pode não descrever bem esses sistemas. Além

Figura 3.3 – Resultados de difração de raios-X para todos os tamanhos e composições em relação às nanoligas $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.



Fonte: Autoria própria.

disso, apesar dos picos serem encontrados nas mesmas regiões, em concordância com os trabalhos referenciados para esta análise, é possível observar um leve deslocamento dos picos de acordo com a composição, de modo que os picos apresentados pela ZrO_2 são deslocados com relação à CeO_2 , comportamento também de acordo com o esperado [67–69], e que ocorre devido às diferenças nos parâmetros de rede dos compostos [68, 69]. A menor definição dos picos, assim como o deslocamento dos mesmos, quando a composição se aproxima da ZrO_2 , podem estar relacionados com a formação de estrutura cristalina tetragonal junto à cúbica do tipo fluorita[67, 69], ou ainda indicar estrutura puramente tetragonal [67, 68]. Ainda assim, sabendo que a resolução no difratograma está relacionada à presença de uma dada estrutura cristalina e o mesmo apresenta picos característicos para

as superfícies cristalinas encontradas, os resultados aqui encontrados concordam com o que foi discutido a respeito das análises anteriores. As nanopartículas de zircônia são menos ordenadas que as de céria ao fim da recristalização, e a diferença de comportamento com a mudança na composição é reduzida à medida que os sistemas evoluem em tamanho.

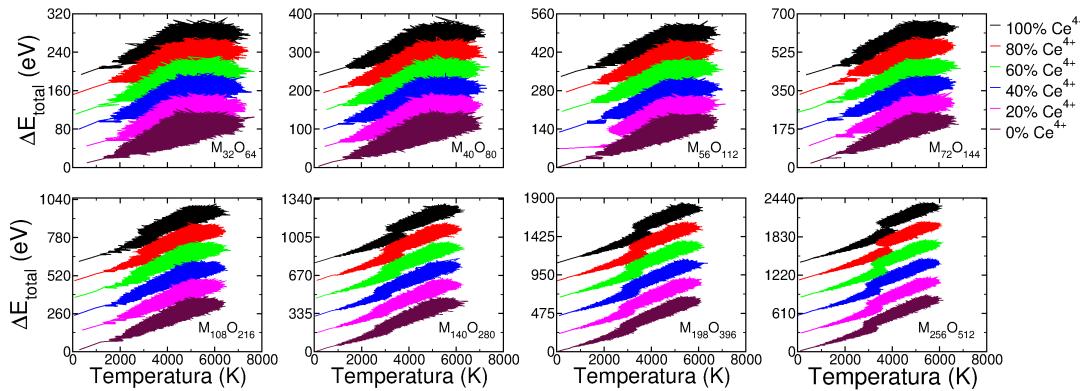
3.3 Transição de Fase

A Figura 3.4 mostra os gráficos de energia potencial em função da temperatura com relação à etapa de recristalização das estruturas, organizados por tamanho (número de cátions). Considerando que a estrutura recristaliza com a redução da temperatura, temperaturas mais baixas estão relacionadas a tempos de simulação maiores, e portanto, a processos mais longos. A visualização da transição de fase é observada por meio da mudança na inclinação das curvas no eixo y [44].

Como mostra a Figura 3.4 é possível observar com clareza a temperatura em que se dá a transição de fase de amorfa para cristalina, para todas as composições, no caso dos sistemas com 198 e 256 cátions, já que apresentam uma mudança mais evidente na inclinação do gráfico entre 2000 e 4000 K a depender da fração molar do dopante. Como é mais visível para estes sistemas, tem-se que conforme o teor relativo de Zr^{4+} aumenta nas estruturas ocorre uma redução na temperatura em que a transição acontece, o que havia sido observado em outro trabalho do grupo [44]. Por outro lado, a transição é pouco evidente para os sistemas que contém até 72 cátions. Os resultados para esta análise concordam com os apontamentos a respeito da análise morfológica das estruturas finais, Figuras 3.1 e 3.2, no sentido de que a zircônia requer mais tempo para alcançar uma configuração mais estável, e portanto, ao final do processo apresenta um ordenamento cristalino menos definido.

Além disso, foi possível novamente observar os efeitos de composição e tamanho com relação à definição do ponto da transição: com a redução no tamanho dos sistemas, assim como no teor de Ce^{4+} , a definição na curva é reduzida e então não se pode notar claramente o momento em que a estrutura passa de amorfa para cristalina, o que está associado a estruturas finais menos organizadas. Ainda assim, cabe acrescentar que a transição de fase para os sistemas maiores acontece em regiões similares às reportadas em artigo publicado recentemente pelo grupo utilizando um protocolo de simulação similar

Figura 3.4 – Energia potencial relativa em função da temperatura para observação da transição de fase e para todos os tamanhos e composições.



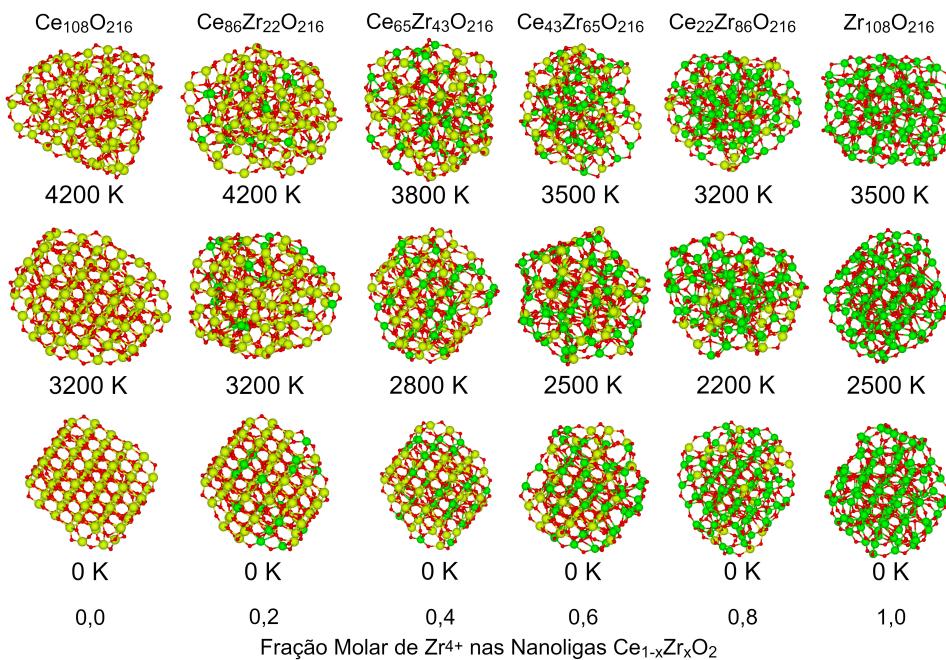
Fonte: Autoria própria.

[44], porém para sistemas com mais de 500 cations.

A dependência com a composição pode ser observada com mais clareza quando observado o comportamento dos sistemas que contém 108 e 140 cátions. Além da mudança da temperatura de transição de fase (diminuição com o aumento da concentração de íons zircônio), notamos com estes sistemas que a resolução da curva é diminuída à medida que a fração molar de Zr⁴⁺ é aumentada. Isto concorda com as estruturas a 0 K mostradas acima, já que para os sistemas intermediários o aumento da concentração de zircônio leva a estruturas menos ordenadas. Porém, observando os sistemas que contém a partir de 198 cátions, cujas estruturas finais apresentam sistemas cristalinos mais ordenados, mesmo com alta concentração de zircônio é possível observar a temperatura de transição de fase de forma clara, ocorrendo apenas um decaimento da temperatura, como já era esperado.

Ainda tratando da transição de fase, a Figura 3.5 apresenta a configuração dos sistemas que contém 108 cátions em três diferentes momentos na recristalização: a 0 K, a uma temperatura intermediária; o ponto da transição de fase, e a uma temperatura 1000 K superior. A temperatura de transição de fase foi obtida através da visualização das curvas de energia potencial relativa em função da temperatura, para os sistemas que apresentavam uma curva bem definida. Para os sistemas para os quais houve maior dificuldade para obter a temperatura diretamente, esta foi obtida através da visualização da curva resultante da média dos pontos das curvas de energia potencial relativa em função da temperatura, o que favoreceu a visualização do ponto de transição, bem como através da observação do comportamento de cada sistema na trajetória da simulação de recristalização, quando necessário, utilizando o *software* OVITO.

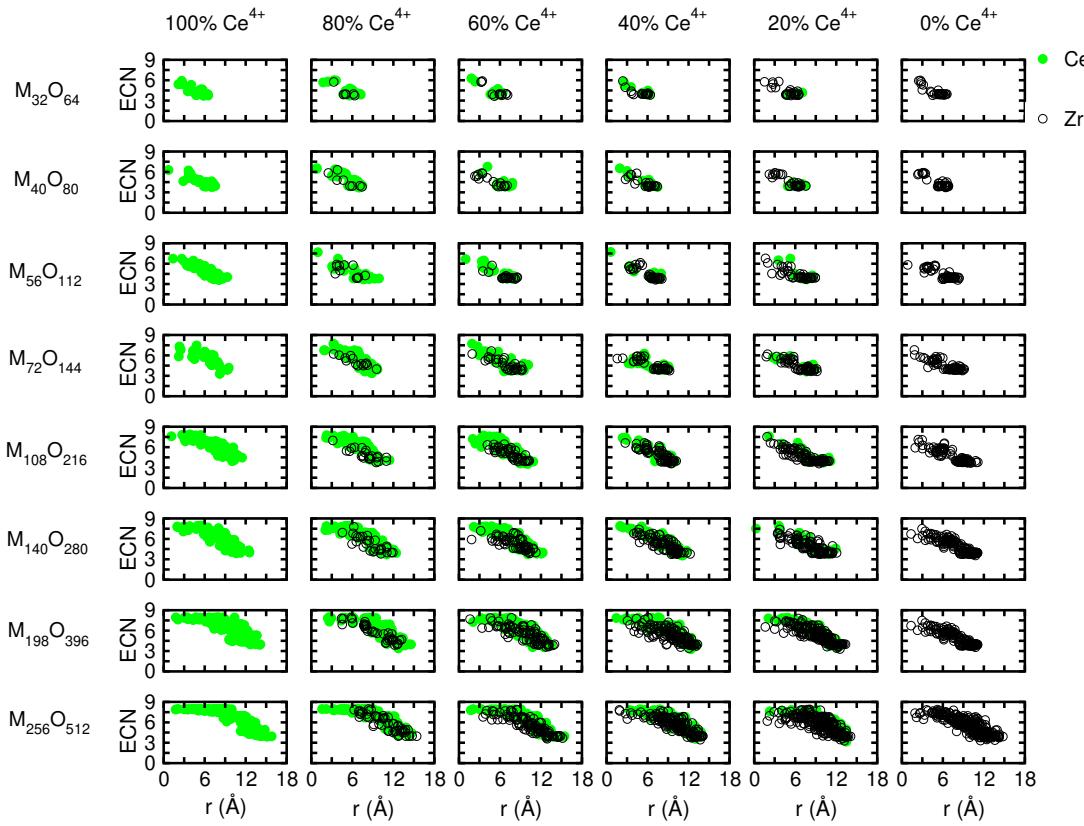
Figura 3.5 – Todas as composições para os sistemas contendo 108 cátions a 0 K, PTT e $PTT + 1000K$, em que PTT é a temperatura de transição de fase, situado na linha do meio na figura, enquanto $PTT + 1000K$, acima.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o discutido anteriormente, cada composição está relacionada a uma temperatura de transição de fase específica, e é possível observar temperaturas mais baixas à medida que a fração molar de dopante aumenta, em concordância com a discussão referente à Figura 3.4. Ainda, acompanhando o gráfico para esses sistemas na Figura 3.4, vê-se que para uma fração molar de Zr^{4+} superior a 0,2 não se pode mais observar com clareza este ponto, o que reflete nos resultados da Figura 3.5, uma vez que não há uma diferença muito significante conforme a composição da estrutura se aproxima da zircônia pura, com relação à estrutura cristalina e à ocorrência dos planos de menor energia. Ainda assim, é possível observar que a 1000 K acima a estrutura é menos ordenada e até mesmo mais arredondada, e à temperatura intermediária as estruturas já têm um formato mais próximo do octaedro truncado. As diferenças de comportamento menos evidentes estão relacionadas com a maior dificuldade para se observar a transição de fase, seja através dos gráficos da Figura 3.4 ou com o auxílio do OVITO, concordando com o gráfico referente aos sistemas com 108 cátions da Figura 3.4, cujas curvas mais definidas se referem à fração molar de 0,2 de Zr^{4+} e à céria pura.

Figura 3.6 – Resultados da análise de Números de Coordenação Efetivos (ECN, do inglês *Effective Coordination Number*) em relação à distância do centro de gravidade, r , para todos os sistemas das nanopartículas $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.



Fonte: Autoria própria.

3.4 ECN em Relação ao Centro de Gravidade

Por fim, a Figura 3.6 mostra os resultados para a análise de ECN (do inglês *Effective Coordination Number*) com relação ao centro geométrico das nanopartículas, expresso através dos raios das mesmas. Esta análise foi realizada utilizando códigos específicos e a fim de complementar os resultados anteriores a partir da observação das posições preferenciais das espécies químicas, i.e., se há uma preferência pela superfície ou por posições mais internas por parte dos metais. Para tanto, foi aplicado o conceito de número de coordenação efetiva (ECN) de DaSilva [70]. Para o cálculo do ECN considera-se as distâncias de ligação médias e o peso ou a contribuição de cada ligação para a coordenação, de modo que para os átomos de espécie química variável mais próximos de um dado átomo ligações mais curtas têm um peso maior e contribuem mais para o ECN.

Como é possível observar na Figura 3.6, no caso dos óxidos mistos tem-se que os átomos

de Zr são encontrados a maiores distâncias do centro das nanopartículas em comparação aos átomos de Ce, comportamento diferente do esperado. Este comportamento pode ser explicado com base na observação da transição de fase, analisada anteriormente. Como a céria nucleia primeiro, e considerando que os sistemas estudados são relativamente pequenos, tomando como exemplo trabalho recentemente publicado pelo grupo [44], tem-se que os átomos de zircônio se organizam próximos à estrutura recristalizada de céria, de forma que acabam ocupando posições mais superficiais.

Observando o comportamento dos óxidos puros, foi possível notar os átomos de cério mais próximos ao núcleo das nanopartículas, enquanto nas nanopartículas de zircônia há uma maior concentração de átomos em regiões intermediárias, o que confirma que a nucleação dos sistemas de céria ocorre antes, mas que a estrutura cristalina nos sistemas de zircônia é mais interna. Além disso, com esta análise foi possível observar também os efeitos de tamanho e composição nas nanopartículas, uma vez que sistemas dopados menores e com maiores concentrações relativas de dopante se comportam de maneira mais próxima aos sistemas de ZrO_2 , considerando que para esses sistemas não se nota uma diferença de comportamento significativa com a mudança na composição. Para os sistemas com até 108 cátions esta tendência pode ser vista mesmo para frações molares de 0,2 e 0,4 de Zr^{4+} . À medida que o tamanho dos sistemas aumenta, as nanopartículas são menos afetadas pela inserção do dopante e a mudança de comportamento com o aumento na fração molar de zircônio é reduzida.

4

Conclusões

Por meio do presente trabalho foi possível estudar propriedades estruturais e energéticas de nanopartículas de CeO_2 , ZrO_2 e nanoligas do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ e alcançar um maior entendimento atomístico desses sistemas, considerando que através de simulações de dinâmica molecular é possível obter estruturas maiores em comparação à DFT e explorar os efeitos de temperatura nos sistemas. Foi possível, além disso, verificar os efeitos de composição e tamanho a partir das diferentes propriedades exploradas, considerando para tanto a observação da transição de fase dos sistemas, o que permitiu uma melhor compreensão destas propriedades e forneceu grande concordância entre os resultados para as diferentes análises e com a literatura.

A dependência com o tamanho e com a composição dos sistemas foi analisada qualitativamente a partir da observação dos planos de menor energia, do formato e organização estrutural a diferentes temperaturas durante a etapa de recristalização e formação das nanopartículas, enquanto quantitativamente com base nas análises dos gráficos de energia potencial em função da temperatura, perfis de difração de raios-X e ECN em relação ao centro de gravidade. Desta forma, tem-se que entre os sistemas puros os menores sistemas que reproduziram as propriedades relacionadas à estrutura cristalina do tipo fluorita foram os sistemas $\text{Ce}_{56}\text{O}_{112}$ e $\text{Zr}_{108}\text{O}_{216}$, de forma que a 0 K as nanopartículas de céria apresentaram um ordenamento cristalino mais definido e formato mais próximo de octaedro truncado, resultando em padrões de difração de raios-X mais definidos e próximos aos de referência.

A partir das curvas de energia potencial relativa em função da temperatura verificou-se que a céria passou antes pela transição de fase. Considerando que a CeO_2 nucleia primeiro, observou-se, em vista disto, que os átomos de zircônio ocupam posições

superficiais nas soluções sólidas, juntando-se à estrutura recristalizada da céria, como mostrado pela análise de ECN em relação à distância do centro de gravidade. Com isto e diante dos demais resultados, tem-se que o aumento na fração molar de dopante levou a estruturas menos organizadas, sendo que os sistemas menores foram mais afetados pela inserção de Zr^{4+} . No entanto, um comportamento menos definido para sistemas menores e os sistemas de zircônia, como observado frente às análises realizadas, pode ter ocorrido em função de possíveis limitações do campo de força com relação a esses sistemas. Por outro lado, a partir de um entendimento mais profundo das propriedades estruturais e energéticas desses sistemas, preferência das espécies químicas nas estruturas e correlação entre morfologia, composição e tamanho, este trabalho pode contribuir para o aprimoramento de catalisadores de nanopartículas baseadas em céria, uma vez que a atividade catalítica destes materiais pode ser afetada diretamente pelas propriedades físico-químicas e termodinâmicas.

Bibliografia

- [1] Pachauri, R. K.; Allen, M. R.; Barros, V. R.; Broome, J.; Cramer, W.; Christ, R.; Church, J. A.; Clarke, L.; Dahe, Q.; Dasgupta, P. *Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; IPCC, 2014.
- [2] Jiang, X.; Nie, X.; Guo, X.; Song, C.; Chen, J. G. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7984–8034.
- [3] Puigdollers, A. R.; Illas, F.; Pacchioni, G. Structure and properties of zirconia nanoparticles from density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4392–4402.
- [4] Jena, P.; Castleman Jr, A. W. *Nanoclusters: a bridge across disciplines*; Elsevier, 2010.
- [5] Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J.-Y.; Lowry, G. V.; Jolivet, J.-P.; Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 634–641.
- [6] Reddy, B. M.; Bharali, P.; Saikia, P.; Park, S.-E.; van den Berg, M. W.; Muhler, M.; Grunert, W. Structural characterization and catalytic activity of nanosized $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ and Hf) mixed oxides. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11729–11737.
- [7] Calvo, F. *Nanoalloys: From fundamentals to emergent applications*; Newnes, 2013.
- [8] Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987–6041.
- [9] Sharapa, D. I.; Doronkin, D. E.; Studt, F.; Grunwaldt, J.-D.; Behrens, S. Moving frontiers in transition metal catalysis: synthesis, characterization and modeling. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807381.
- [10] Akbari, A.; Amini, M.; Tarassoli, A.; Eftekhari-Sis, B.; Ghasemian, N.; Jabbari, E. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2018**, *14*, 19–48.

- [11] Bion, N.; Epron, F.; Moreno, M.; Mariño, F.; Duprez, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks. *Top. Catal.* **2008**, *51*, 76–88.
- [12] Khalil, M.; Jan, B. M.; Tong, C. W.; Berawi, M. A. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Appl. Energy* **2017**, *191*, 287–310.
- [13] Vayssieres, L.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 47–52.
- [14] Melchionna, M.; Fornasiero, P. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Mater. Today* **2014**, *17*, 349–357.
- [15] Vinodkumar, T.; Durgasri, D. N.; Maloth, S.; Reddy, B. M. Tuning the structural and catalytic properties of ceria by doping with Zr^{4+} , La^{3+} and Eu^{3+} cations. *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 1145–1153.
- [16] Chang, K.; Zhang, H.; jeng Cheng, M.; Lu, Q. Application of ceria in CO_2 conversion catalysis. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 613–631.
- [17] Trovarelli, A. *Catalysis by ceria and related materials*; World Scientific, 2002; Vol. 2.
- [18] Sun, C.; Li, H.; Chen, L. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8475–8505.
- [19] Broqvist, P.; Kullgren, J.; Wolf, M. J.; van Duin, A. C. T.; Hermansson, K. ReaxFF force-field for ceria bulk, surfaces, and nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13598–13609.
- [20] Anzorena, R. S.; Muñoz, F. F.; Toscani, L. M.; Bonelli, P.; Cukierman, A. L.; Larrondo, S. A. Ce–Zr–Sm ternary oxides synthesized via a template free urea-hydrothermal method. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 25714–25722.
- [21] Zhou, Y.; Menéndez, C. L.; Guinel, M. J.-F.; Needels, E. C.; González-González, I.; Jackson, D. L.; Lawrence, N. J.; Cabrera, C. R.; Cheung, C. L. Influence of nanostructured ceria support on platinum nanoparticles for methanol electrooxidation in alkaline media. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 1270–1275.
- [22] Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285–298.
- [23] Rodriguez, J. A.; Grinter, D. C.; Liu, Z.; Palomino, R. M.; Senanayake, S. D. Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal–ceria interface in CO oxidation, the water–gas shift, CO_2 hydrogenation, and methane and alcohol reforming. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1824–1841.
- [24] Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials. *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520.

- [25] Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Kim, J.-Y.; Liu, G.; Iglesias-Juez, A.; Fernández-García, M. Properties of CeO₂ and Ce_{1-x}Zr_xO₂ nanoparticles: X-ray absorption near-edge spectroscopy, density functional, and time-resolved X-ray diffraction studies. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3535–3543.
- [26] Grau-Crespo, R.; de Leeuw, N. H.; Hamad, S.; Waghmare, U. V. Phase separation and surface segregation in ceria–zirconia solid solutions. *Proc. R. Soc. A* **2011**, *467*, 1925–1938.
- [27] Yang, Z.; Fu, Z.; Wei, Y.; Hermansson, K. The electronic and reduction properties of Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (110). *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 286–291.
- [28] Yang, Z.; Wei, Y.; Fu, Z.; Lu, Z.; Hermansson, K. Facilitated vacancy formation at Zr-doped ceria (111) surfaces. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1199–1206.
- [29] Rodriguez, J. A. Electronic and chemical properties of mixed-metal oxides: basic principles for the design of DeNO_x and DeSO_x catalysts. *Catal. Today.* **2003**, *85*, 177–192.
- [30] Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catal. Today.* **1999**, *50*, 353–367.
- [31] Monte, R. D.; Kašpar, J. Heterogeneous environmental catalysis – a gentle art: CeO₂–ZrO₂ mixed oxides as a case history. *Catal. Today.* **2005**, *100*, 27–35.
- [32] Monte, R. D.; Kašpar, J. On the role of oxygen storage in three-way catalysis. *Top. Catal.* **2004**, *28*, 47–57.
- [33] Jeyaranjan, A.; Sakthivel, T. S.; Molinari, M.; Sayle, D. C.; Seal, S. Morphology and crystal planes effects on supercapacitance of CeO₂ nanostructures: Electrochemical and molecular dynamics studies. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *35*, 1800176.
- [34] Sayle, T. X. T.; Inkson, B. J.; Möbus, G.; Parker, S. C.; Seal, S.; Sayle, D. C. Mechanical properties of mesoporous ceria nanoarchitectures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 24899–24912.
- [35] Das, S.; Singh, S.; Dowding, J. M.; Oommen, S.; Kumar, A.; Sayle, T. X.; Saraf, S.; Patra, C. R.; Vlahakis, N. E.; Sayle, D. C.; Self, W. T.; Seal, S. The induction of angiogenesis by cerium oxide nanoparticles through the modulation of oxygen in intracellular environments. *Biomaterials* **2012**, *33*, 7746–7755.
- [36] Kumar, A.; Das, S.; Munusamy, P.; Self, W.; Baer, D. R.; Sayle, D. C.; Seal, S. Behavior of nanoceria in biologically-relevant environments. *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1*, 516–532.
- [37] Reed, K.; Cormack, A.; Kulkarni, A.; Mayton, M.; Sayle, D.; Klaessig, F.; Stadler, B. Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom? *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1*, 390–405.
- [38] Boaro, M. Electrical and oxygen storage/release properties of nanocrystalline ceria–zirconia solid solutions. *Solid State Ion.* **2002**, *147*, 85–95.

- [39] Dobrosz-Gómez, I.; García, M. G.; Szynkowska, M.; Kocemba, I.; Rynkowski, J. Surface, structural and morphological characterization of nanocrystalline ceria–zirconia mixed oxides upon thermal aging. *Catal. Today.* **2012**, *191*, 142–145.
- [40] Piumetti, M.; Bensaid, S.; Fino, D.; Russo, N. Nanostructured ceria–zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *197*, 35–46.
- [41] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19.
- [42] González, M. Force fields and molecular dynamics simulations. *Éc. Thémat. Soc. Fr. Neutron.* **2011**, *12*, 169–200.
- [43] Allen, M. P. *Computer simulation of liquids*; Oxford University Press, 2017.
- [44] de Mendonça, J. P. A.; Lourenço, T. C.; Freitas, L. P. M.; Santo, A. A. E.; Feliciano, G. T.; Da Silva, J. L. F. Molecular dynamics investigation of the structural and energetic properties of $\text{CeO}_2\text{--MO}_x$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Zr}$) nanoparticles. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 7759–7772.
- [45] Momenzadeh, L.; Belova, I. V.; Murch, G. E. A study of the thermal, ionic conductivities and thermotransport of calcia and gadolinia doped zirconia using molecular dynamics simulations. *Solid State Ion.* **2022**, *387*, 116061.
- [46] Minervini, L.; Zárate, M. O.; Grimes, R. W. Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 . *Solid State Ion.* **1999**, *116*, 339–349.
- [47] Sayle, T. X.; Caddeo, F.; Zhang, X.; Sakthivel, T.; Das, S.; Seal, S.; Ptasińska, S.; Sayle, D. C. Structure–activity map of ceria nanoparticles, nanocubes, and mesoporous architectures. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7287–7295.
- [48] Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.
- [49] Ke, Q.; Gong, X.; Liao, S.; Duan, C.; Li, L. Effects of thermostats/barostats on physical properties of liquids by molecular dynamics simulations. *J. Mol. Liq.* **2022**, *365*, 120116.
- [50] Braun, E.; Gilmer, J.; Mayes, H. B.; Mobley, D. L.; Monroe, J. I.; Prasad, S.; Zuckerman, D. M. Best practices for foundations in molecular simulations [Article v1,0]. *LiveCoMS* **2018**, *1*, 5957.
- [51] Sayle, D. C.; Feng, X.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Sayle, T. X. T. “Simulating synthesis”: Ceria nanosphere self-assembly into nanorods and framework architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7924–7935.
- [52] Sayle, T. X. T.; Sayle, L. W. L.; Sayle, D. C. Liquid crystal seed nucleates liquid–solid phase change in ceria nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4441–4447.
- [53] Rikhotso, B.; Matshaba, M.; Sayle, D.; Ngoepe, P. Simulated synthesis and structure of Li_xTiO_2 nanosheets as anode material for lithium ion batteries. *Opt. Mater.* **2020**, *102*, 109831.

- [54] Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. Crystallography Open Database—An open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 726–729.
- [55] Gražulis, S.; Daškevič, A.; Merkys, A.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Quiros, M.; Serebryanaya, N. R.; Moeck, P.; Downs, R. T.; Le Bail, A. Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, D420–D427.
- [56] Almishal, S. S. I.; Rashwan, O. New accurate molecular dynamics potential function to model the phase transformation of cesium lead triiodide perovskite (CsPbI_3). *RSC adv.* **2020**, *10*, 44503–44511.
- [57] Rao, Z.; Bai, R.; Ye, K.; Zhou, T. Effects of interfacial layer on thermal conductivity enhancement of solar salt-based nanofluids: Insights from molecular dynamics simulations. *Case Stud. Therm. Eng.* **2022**, *35*, 102087.
- [58] Hirel, P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *197*, 212–219.
- [59] Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *18*, 015012.
- [60] Sayle, T. X.; Parker, S. C.; Catlow, C. R. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surf. Sci.* **1994**, *316*, 329–336.
- [61] Wang, Z. L.; Feng, X. Polyhedral shapes of CeO_2 nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13563–13566.
- [62] Ren, Z.; Peng, F.; Li, J.; Liang, X.; Chen, B. Morphology-dependent properties of Cu/CeO_2 catalysts for the water-gas shift reaction. *Catalysts* **2017**, *7*, 48.
- [63] Ren, Z.; Liu, N.; Chen, B.; Li, J.; Mei, D. Nucleation of Cu_n ($n = 1\text{--}5$) clusters and equilibrium morphology of Cu particles supported on CeO_2 surface: A density functional theory study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 27402–27411.
- [64] Coleman, S.; Spearot, D.; Capolungo, L. Virtual diffraction analysis of Ni [0 1 0] symmetric tilt grain boundaries. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *21*, 055020.
- [65] Liu, G.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J.; Dvorak, J.; Peden, C. H. Electronic and chemical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (111) surfaces: Photoemission, XANES, density-functional, and NO_2 adsorption studies. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7762–7770.
- [66] Wells, A. F. *Structural inorganic chemistry*; Oxford University Press, 2012.
- [67] Sanchez-Dominguez, M.; Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Solans, C.; Boutonnet, M. Synthesis of CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, and TiO_2 nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catal. Today* **2010**, *158*, 35–43.
- [68] Carbajal-Ramos, A.-G. J., I. A.; Gennari, F. C. Nanostructured $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions produced by mechanochemical processing. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137*, 1073–1080.

- [69] Kuhn, M.; Bishop, S.; Rupp, J.; Tuller, H. Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$) solid solutions. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 4277–4288.
- [70] Da Silva, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 023502.