



Universidade de Aveiro

Ano 2021/2022

**HENRIQUE MIGUEL
DIAS FERREIRA
ROCHA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA DOPAGEM DA
SUPERFÍCIE DE MXENOS COM ELEMENTOS
METÁLICOS**



Universidade de Aveiro

Ano 2021/2022

**HENRIQUE MIGUEL
DIAS FERREIRA
ROCHA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA DOPAGEM DA
SUPERFÍCIE DE MXENOS COM ELEMENTOS
METÁLICOS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor José Daniel Gouveia, Investigador Doutorado de Nível Inicial do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e coorientação do Doutor José R. B. Gomes, Investigador Principal do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor José Pedro de Abreu Coutinho
investigador principal da Universidade de Aveiro

Doutor José Daniel Lago da Silva Neves Gouveia
investigador doutorado de nível inicial da Universidade de Aveiro

Palavras-chave

MXenos, catálise, metais de transição, adsorção, transferência de carga, barreira de dissociação

Resumo

Os MXenos são uma família de materiais bidimensionais com grande relevância na comunidade científica devido às suas propriedades únicas, ajustáveis a partir de alterações na sua composição, estrutura e funcionalização da sua superfície. Assim sendo, os MXenos possuem uma grande diversidade de aplicações, das quais se salienta o seu potencial uso como catalisadores.

A fixação artificial de N_2 para produção de amónia (NH_3) é, também, relevante aos olhos da comunidade científica, uma vez que muitos compostos sintetizados a partir de amónia têm uso quotidiano e os processos atuais de fixação de N_2 apresentam alguns fatores condicionantes.

Este trabalho pretende empregar técnicas de simulação computacional, com base na teoria dos funcionais da densidade eletrónica, de modo a determinar o efeito catalítico dos MXenos Ti_2C e Ti_2CO_2 na dissociação de N_2 , após a dopagem da sua superfície com átomos de diferentes metais de transição.

Tanto em Ti_2C como em Ti_2CO_2 , foram verificadas fortes interações entre os metais de transição e a superfície do MXeno. Em Ti_2CO_2 , as posições de adsorção mais estáveis da molécula de N_2 não favorecem a fixação do nitrogénio. Em Ti_2C , verificou-se que a adição de qualquer metal de transição melhora o seu desempenho como catalisador.

Keywords

MXenes, catalysis, transition metals, adsorption, charge transfer, dissociation barrier

Abstract

MXenes are a family of two-dimensional materials with great interest in the scientific community due to their unique properties, adjustable based on changes in their composition, structure, and surface functionality. These properties grant MXenes a variety of applications, of which their use as catalysts is emphasized in this work.

The artificial fixation of N_2 to produce ammonia (NH_3) is relevant in the eyes of the scientific community, since many compounds synthesized from ammonia have daily use and the current N_2 fixation processes require harsh conditions.

This study aims to employ computer simulation techniques, based on the density-functional theory (DFT), to determine the catalytic effect of Ti_2C and Ti_2CO_2 MXenes on N_2 dissociation, after doping its surface with different transition metals.

In both Ti_2C and Ti_2CO_2 MXenes, strong interactions between the transition metals and the MXene surface were found. In Ti_2CO_2 , the more stable adsorption positions of the N_2 molecule do not favor nitrogen fixation. In Ti_2C , the addition of any transition metal to its surface was found to improve its performance as a catalyst.

Abreviaturas

SAC	Catalisador de átomo único (do inglês <i>single-atom catalyst</i>)
E_{ads}	Energia de adsorção
E_{diff}	Barreira de difusão
E_{barr}	Barreira de dissociação
ZPE	Energia do ponto zero (do inglês <i>zero-point energy</i>)
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
DFT	Teoria dos funcionais da densidade (do inglês <i>density-functional theory</i>)

Índice

1. Introdução	8
1.1. MXenos	8
1.1.1. Síntese	8
1.1.2. Estrutura	12
1.1.3. Propriedades	14
1.1.4. Aplicações	16
1.2. Dopagem da superfície de MXenos	17
1.3. Teoria dos Funcionais da Densidade Eletrónica (DFT)	18
1.4. Objetivo	19
2. Metodologia/Procedimento	20
2.1. Métodos Computacionais	20
2.2. Procedimento	22
3. Resultados	27
3.1. Adsorção de metais de transição em Ti_2CT_x	27
3.1.1. Propriedades Estruturais	27
3.1.2. Propriedades Energéticas	32
3.2. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2CT_x$	41
3.2.1. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2C$	41
3.2.2. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2CO_2$	48
3.3. Determinação das barreiras de dissociação do N_2 em Ti_2C	51
4. Conclusões	54
5. Referências	56

1. Introdução

1.1. MXenos

Desde o estudo seminal de Geim e Novoselov relativos à esfoliação do grafeno¹, o interesse em materiais bidimensionais por parte da comunidade científica disparou, levando, não só ao estudo intensivo de materiais 2D já existentes, mas também à descoberta de novos materiais, cujas propriedades incitaram a sua aplicação em diversas áreas. Entre estes novos materiais, encontram-se os MXenos.

Os MXenos são uma família de materiais bidimensionais que consiste, tipicamente, em carbonetos, nitretos ou carbonitretos de um determinado metal de transição. O primeiro MXeno, $Ti_3C_2T_x$ (com $T_x = OH$ e F), foi descoberto em 2011² e é, até agora, o que recebeu mais atenção da comunidade científica. Desde então, já foram sintetizados experimentalmente mais de 30 MXenos distintos e computacionalmente previstas as estruturas de muitos outros³.

De modo a compreender a relevância destes materiais, é importante ter em conta a maneira como estes são sintetizados, a sua estrutura, as suas propriedades e, conseqüentemente, as diferentes formas como podem ser utilizados.

1.1.1. Síntese

Os compostos tridimensionais que dão origem aos MXenos são denominados de fases MAX (ver Figura 1). A sua estequiometria pode ser definida por $M_{n+1}AX_n$, com $n = 1, 2, 3$ ou 4 , onde M corresponde a um metal de transição, A é um elemento, tipicamente, dos grupos 13 ou 14 da tabela periódica e X pode ser carbono, nitrogénio ou ambos⁴⁻⁷.

As fases MAX são compostas por várias camadas com uma estrutura hexagonal, onde as camadas de A se encontram entre camadas de $M_{n+1}X_n$ e os átomos X preenchem os espaços octaédricos entre os átomos M (Figura 2)^{4,8}.

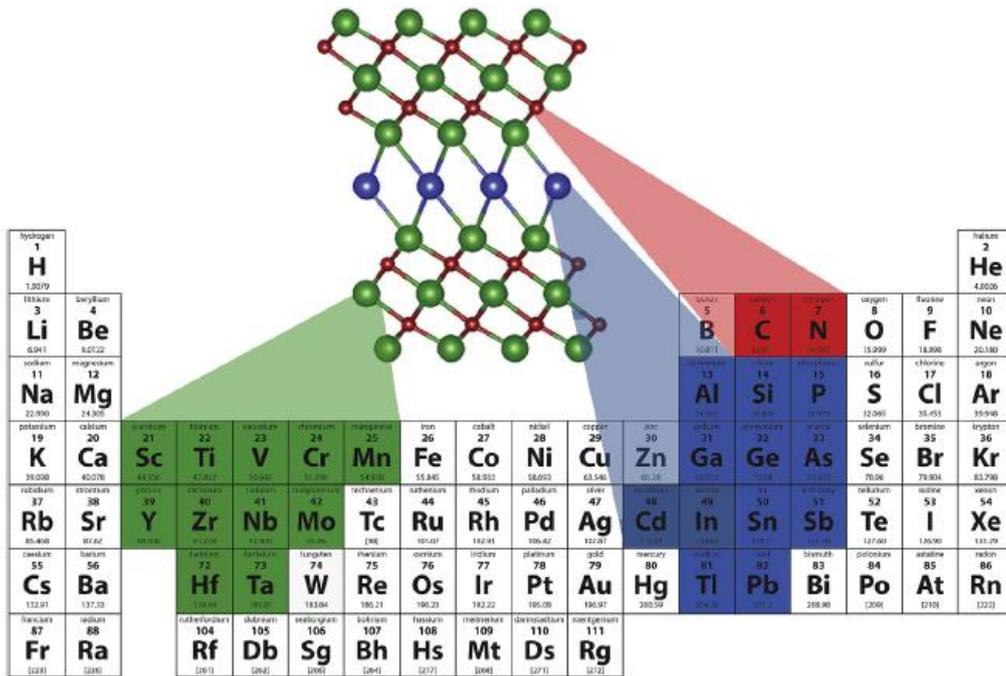


Figura 1. – Elementos constituintes das fases MAX⁴. Os círculos representam átomos M a verde, A a azul e X a vermelho.

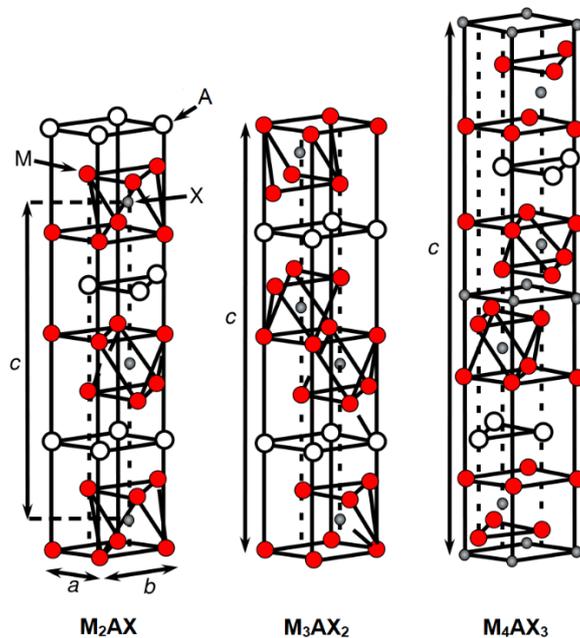


Figura 2. – Da esquerda para a direita apresentam-se representações de estrutura de fases MAX com $n = 1, 2$ e 3 , respetivamente. Os círculos representam átomos M a vermelho, A a branco e X a cinzento. Adaptado de ⁸.

Ao contrário de outros materiais tridimensionais, como a grafite, cuja estrutura se baseia em sobreposição de camadas ligadas por interações de van der Waals, as fases MAX possuem interações mais fortes, como as ligações metálicas M–A e as ligações M–X (conjunto de ligações covalentes, iônicas e metálicas)^{4,6}. Estas ligações mais fortes impedem a separação das camadas por processos mecânicos, como cisalhamento. Assim sendo, apenas a partir de processos químicos é possível separar estas camadas^{9,10}.

Uma vez que as ligações M–A são mais fracas que as ligações M–X, estas podem ser quebradas, removendo as camadas A da fase MAX, dando origem a camadas MX, isto é, carbonetos, nitretos ou carbonitretos de um determinado metal de transição. Estes materiais bidimensionais são designados de MXenos. A síntese de MXenos a partir de outros precursores, como outros MXenos¹¹ ou compostos com composição semelhante a fases MAX^{12–15}, já foi documentada, embora seja menos comum.

A síntese de MXenos baseada nas fases MAX pode ser conseguida a partir de diferentes métodos. O primeiro processo a ser desenvolvido, e também o mais usado, é usualmente designado de método do ácido fluorídrico (HF). Este método consiste na remoção das camadas A por fresagem química. As camadas da fase MAX são colocadas numa solução aquosa de ácido fluorídrico em agitação constante, à temperatura ambiente (ou até 55 °C), durante um período de tempo que varia consoante a composição da fase MAX envolvida. Consequentemente, as camadas A são removidas e as ligações entre camadas MX são parcialmente substituídas por ligações mais fracas, originando a terminação do MXeno^{5,16,17}. Esta pode ser –OH, –F, –H ou –O. A maioria dos MXenos sintetizados em laboratório apresentam estas terminações, devido à grande estabilidade termodinâmica apresentada pelos MXenos com terminação, quando comparados com MXenos sem terminação¹⁸.

Os MXenos assim preparados encontram-se sob a forma de flocos 3D de várias camadas, ligadas entre si por interações de van der Waals. Estes flocos são, posteriormente, esfoliados por sonicação, onde as suas camadas são separadas e se formam os MXenos bidimensionais^{4,6,19}. Aqui, o efeito do processo de esfoliação é melhorado utilizando substâncias intercalantes capazes de enfraquecer as interações de van der Waals. Exemplos destas substâncias são ureia²⁰, sulfóxido de dimetilo (DMSO)²¹,

isopropilamina²², n-butilamina²³, hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH)²⁴, hidróxido de tetrabutilamónio (TBAOH)²³, entre outras.

O método do HF é relativamente simples e bastante versátil, *i.e.*, permite a síntese da maioria dos MXenos. No entanto, o ácido fluorídrico, para além de corrosivo, é um reagente perigoso, tóxico e até mesmo letal, o que dificulta a sua aplicabilidade em processos de grande escala^{4,25–27}. Um método alternativo ao do HF envolve a utilização de uma solução de ácido clorídrico (HCl) e fluoreto (por exemplo, na forma de LiF, NaF ou KF) como agente ativo na fresagem química²⁸. Este processo gera ácido fluorídrico (HF) *in situ* e resolve o problema da agressividade dos reagentes. Este método não necessita de substâncias intercalantes, uma vez que os catiões (Li⁺ por exemplo) assumem esse papel, e fornece tempos de sonicação reduzidos, maior rendimento na esfoliação e outras propriedades únicas, como uma textura semelhante a barro, ao MXeno resultante⁴. Há ainda métodos que usam misturas de sais de flúor fundidos, a elevadas temperaturas, para obter MXenos bidimensionais²⁹. No entanto, o uso de temperaturas superiores a 800 °C resulta em MXenos sob a forma de flocos tridimensionais⁵, e, em alguns MXenos, este processo só é possível a temperaturas superiores. Assim sendo, a escolha do processo de síntese de MXenos varia consoante as necessidades do operador relativas às propriedades/aplicabilidade do MXeno desejado.

A Figura 3 esquematiza os processos de síntese de MXenos aqui referidos.

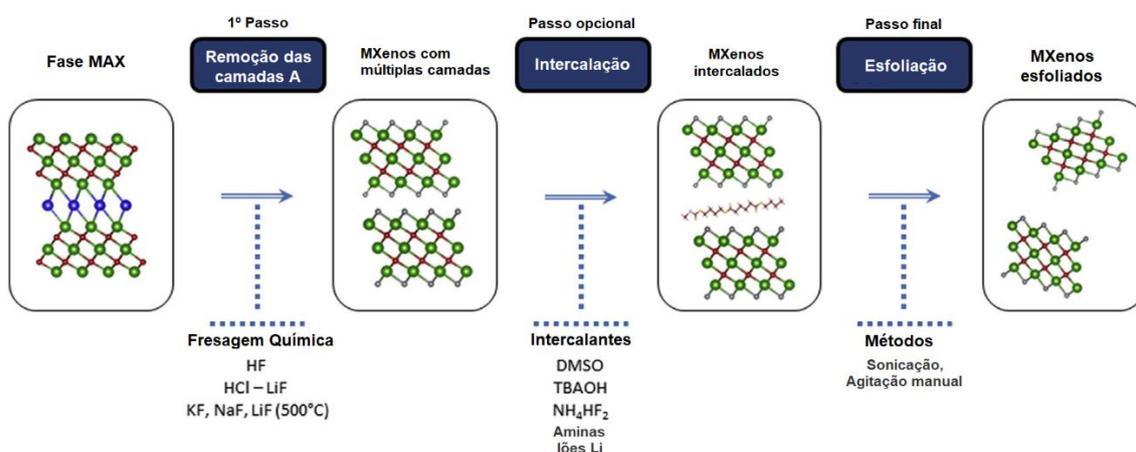


Figura 3. – Representação esquemática dos principais processos e reagentes utilizados na síntese de MXenos a partir da fase MAX. Adaptado de ⁴.

1.1.2. Estrutura

A fórmula química dos MXenos pode ser representada por $M_{n+1}X_nT_x$, com $n = 1, 2, 3$ ou 4 , onde M corresponde a um metal de transição, X a carbono ou nitrogénio e T_x à sua terminação. Neste trabalho vão ser considerados dois MXenos com $n = 1$, onde $M = Ti$, $X = C$ e $T = O$ (com $x = 0$ ou 2). Tal como como no seu precursor, os átomos M encontram-se, geralmente, dispostos segundo um sistema cristalino hexagonal, com os átomos X a preencher os espaços octaédricos. No entanto, os elementos M e X , a espessura (parâmetro n) e a terminação podem influenciar a estrutura cristalina destes compostos, pelo que um empacotamento ABA das camadas atómicas está mais presente quando $X = N$, enquanto, quando $X = C$, grande parte dos MXenos apresenta um empacotamento ABC³⁰. Um exemplo de um MXeno com uma estrutura convencional pode ser encontrado na Figura 4.

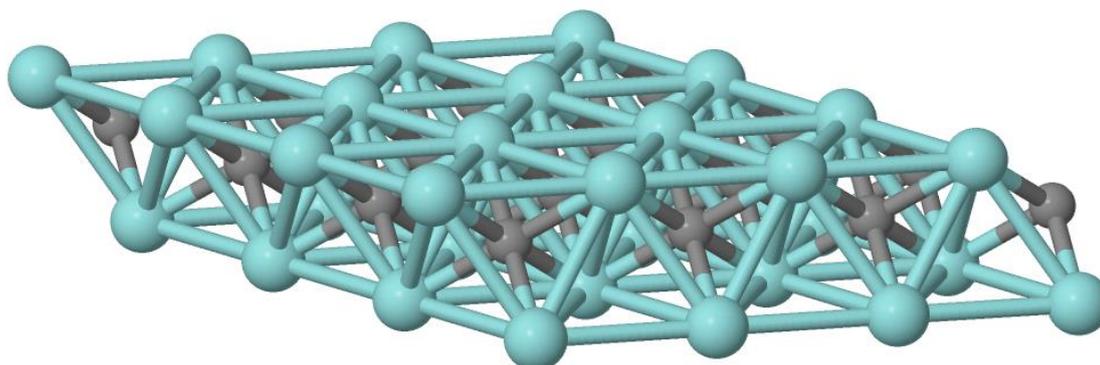


Figura 4. – Célula 4x4 representativa da estrutura de um MXeno sem terminação com estequiometria M_2X , onde M está representado a azul e X a cinzento.

Mantendo ainda esta estrutura, é possível encontrar diferentes distribuições atómicas nos MXenos. Existem, não só, MXenos monometálicos, como representado na Figura 4, mas também soluções sólidas de dois metais, como $(Ti,V)_3C_2$,⁴ MXenos bimetálicos ordenados fora do plano, nos quais um metal de transição ocupa as camadas externas, enquanto um metal diferente preenche as camadas centrais, por exemplo Mo_2TiC_2 e $Mo_2Ti_2C_3$,³¹ MXenos bimetálicos ordenados no plano, onde os diferentes metais de transição são ordenados no plano basal, como $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2C$,³² entre outros.

Devido à sua organização atômica, a superfície dos MXenos é bastante reativa e dispõe de vários locais nos quais é possível adsorver átomos/moléculas de pequena dimensão. Consoante a estrutura cristalina e terminação do MXeno, estes locais podem variar. Na Figura 5, estão representados quatro sítios de alta simetria, nos MXenos considerados neste trabalho.

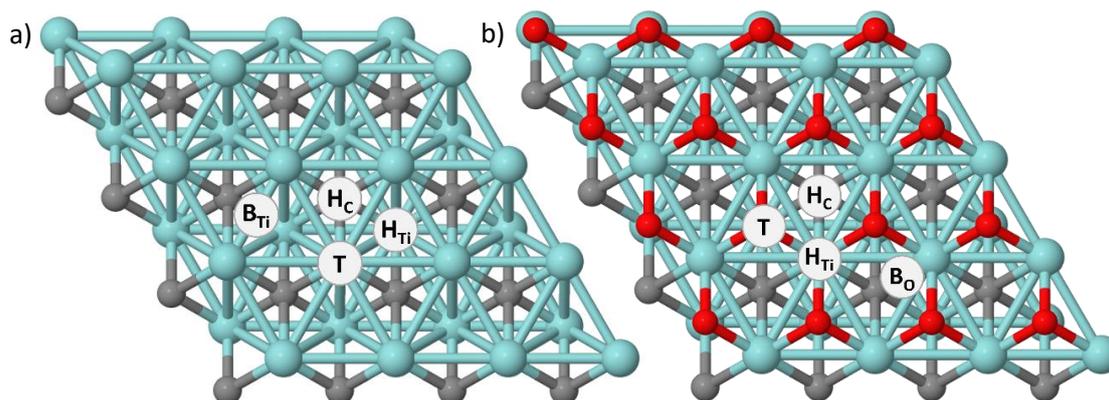


Figura 5. – Vista do topo de células 4×4 representativas dos MXenos a) Ti_2C e b) Ti_2CO_2 . Ti está representado a azul, C a cinzento e O a vermelho. Os rótulos indicam os quatro sítios principais de alta simetria na superfície de cada MXeno: ponte [B, do inglês *bridge* – ponte entre átomos de titânio em Ti_2C (B_{Ti}) e ponte entre átomos de oxigénio em Ti_2CO_2 (B_{O})], topo (T), cavidade sobre o titânio (H_{Ti} , do inglês *hollow titanium*) e cavidade sobre o carbono (H_{C} , do inglês *hollow carbon*).

Como a sua síntese envolve fresagem química, os MXenos obtidos em laboratório apresentam a sua superfície coberta por certos grupos funcionais, isto é, terminações. Estas terminações variam consoante o método de síntese aplicado e têm um papel significativo na estabilidade e propriedades do MXeno. À exceção dos MXenos bimetálicos ordenados, onde as terminações se encontram nas cavidades sobre o átomo X (H_{X}) para aumentar as interações entre eletrões^{33,34}, terminações nas cavidades sobre o átomo de metal (H_{M}) garantem uma maior estabilidade ao MXeno³⁵ (ver Figura 6).

Os tipos de terminação e a sua concentração podem ser ajustados alterando o tempo e concentração de reagentes no processo de fresagem química e usando vários pós-tratamentos como hidrazina e recozimento em diferentes atmosferas³⁶.

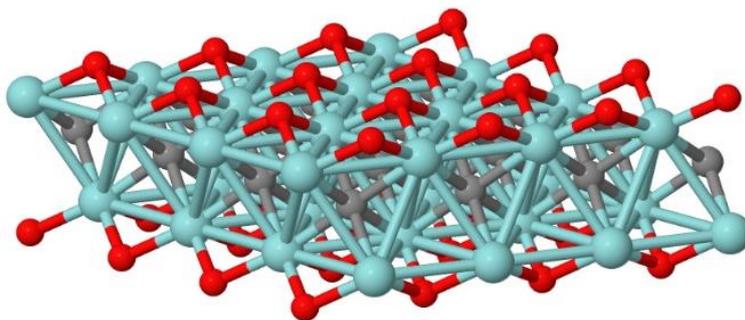


Figura 6. – Perspetiva trimétrica da estrutura de um MXeno de estequiometria M_2XT_x , numa célula 4×4 , onde M está representado a azul, X a cinzento e T_x a vermelho.

1.1.3. Propriedades

Os MXenos possuem propriedades únicas, que podem ser ajustadas a partir de alterações na sua composição, funcionalização da sua superfície e alterações na sua estrutura/morfologia. Dentro destas, sobressaem as propriedades elétricas, mecânicas e óticas, assim como resistência a oxidação, hidrofília e grande área de superfície específica.

Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas estão entre as propriedades mais importantes, salientando-se a alta condutividade elétrica associada aos MXenos. Visto que estes materiais são constituídos, em grande parte, por metais de transição, espera-se que os valores de condutividade elétrica associados aos mesmos sejam elevados, o que se confirma analisando resultados experimentais^{4,37}.

No entanto, estas propriedades estão dependentes da composição e estrutura do MXeno, sobretudo das suas terminações. Quanto à composição, a presença de grupos funcionais na superfície do MXeno resulta numa diminuição da condutividade elétrica, pelo que MXenos sem terminação atuam como condutores metálicos, enquanto alguns MXenos com terminação são considerados semicondutores¹⁹. O recozimento é um exemplo de um processo térmico capaz de alterar/remover os grupos funcionais da superfície dos MXenos, ajustando assim, as suas propriedades elétricas⁴.

Uma vez que o processo de síntese é responsável pelo tipo de terminação que o MXeno possui, este fator também afeta as propriedades elétricas. No método do ácido fluorídrico, foi determinado que, em geral, concentrações de HF e tempos de fresagem química mais baixos geram MXenos com menos defeitos e tamanhos laterais maiores, o que resulta em maior condutividade elétrica³⁸.

No que diz respeito à estrutura, quanto maior for n (em $M_{n+1}X_nT_x$), menor é a condutividade associada ao MXeno⁴. Outros fatores, como a humidade e temperatura do ambiente, também podem influenciar a condutividade destes materiais.

Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos MXenos apresenta algumas dificuldades, dado que as técnicas usualmente aplicadas neste tipo de estudos não tem efeito em materiais bidimensionais⁴. Deste modo, a avaliação das propriedades mecânicas realizada até à data é maioritariamente teórica³⁹.

Ainda assim, sabe-se que a elasticidade destes materiais está dependente da sua composição e estrutura. O módulo de Young associado a MXenos, tanto de carbono como de nitrogénio, diminui quanto maior for n (em $M_{n+1}X_nT_x$). No entanto, este valor é superior nos MXenos de nitrogénio⁴⁰. Isto é, quanto maior for n , menor é a rigidez dos MXenos, e MXenos de nitrogénio têm maior rigidez que MXenos de carbono.

Sabe-se, também, que a presença de terminações aumenta drasticamente a elasticidade dos MXenos. MXenos sem terminação possuem maior rigidez, seguidos de MXenos com terminações O, F e OH, por ordem decrescente⁴¹.

Propriedades Óticas

Mantendo o mesmo padrão, as propriedades óticas dependem da estrutura e composição do MXeno, onde as terminações desempenham um papel importante.

Os MXenos apresentam uma forte absorção e refletividade na região ultravioleta (UV), onde a presença de qualquer terminação favorece este efeito⁴². No entanto, na região visível, terminações com F e OH reduzem a absorção e refletividade, em

comparação com o MXeno sem terminação, enquanto a terminação com O tem o efeito oposto (aumenta a absorção e refletividade)⁴².

1.1.4. Aplicações

Devido às suas propriedades únicas e à facilidade no ajuste das mesmas com base na sua estrutura e composição química, os MXenos são uma família de materiais muito versátil, com grande utilidade para aplicação em diversas áreas científicas^{4-6,19,43-47}.

A primeira e a mais estudada das possíveis aplicações de MXenos, está relacionada com a utilização desta família de materiais no armazenamento de energia. Devido à sua alta condutividade elétrica, grande área de superfície específica reativa e resistência mecânica, os MXenos apresentam excelente desempenho em sistemas de armazenamento de energia, como baterias recarregáveis e supercondensadores⁴⁸. Atualmente, estes últimos têm grande interesse científico como possíveis fontes de energia em carros elétricos^{4,49}.

O uso de MXenos na área biomédica, embora mais recente, tem também despertado grande interesse na comunidade científica. Algumas propriedades provenientes da funcionalização destes compostos, tais como a hidrofilia e biocompatibilidade, poderão permitir a utilização destes compostos em biossensores⁵⁰⁻⁵², diálise⁵³, administração de medicamentos⁵⁴, tratamento fototérmico do cancro⁵⁵, entre outros^{4,56}.

Aplicações eletromagnéticas são outro campo de destaque para os MXenos. Sendo a alta condutividade elétrica uma das propriedades mais importantes destes materiais, os MXenos podem ser utilizados no fabrico de antenas de radiofrequência para dispositivos de comunicação à distância⁵⁷, usufruindo também das propriedades mecânicas destes compostos, ou no bloqueio de interferências eletromagnéticas em alguns dispositivos³.

Os MXenos podem ter ainda muitas outras aplicações, tais como reforço para compósitos⁵⁸, purificação de água⁵⁹, lubrificantes⁶⁰, entre outras⁶. Contudo, a utilização

de MXenos como catalisadores é, de longe, a aplicação mais relevante no âmbito deste trabalho.

Principalmente devido à grande área de superfície específica, o que lhes confere uma elevada densidade de locais ativos, os MXenos são bons candidatos para aplicações em catálise. Aliás, MXenos já foram utilizados como catalisadores em reações de evolução de hidrogénio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*)⁶¹, redução de nitrogénio (NRR, do inglês *nitrogen reduction reaction*)⁶², funcionalização de CO₂,⁶³ e redução de CO₂,⁶⁴ a partir da formação de catalisadores de átomo único (SAC, do inglês *single-atom catalyst*), que consistem em catalisadores nos quais uma espécie ativa de metal está presente sob a forma de átomos isolados ligados a um substrato sólido (neste caso, à superfície do MXeno)⁶⁵. No entanto, os MXenos têm relevância catalítica intrínseca, e não apenas como materiais de suporte⁶⁶.

1.2. Dopagem da superfície de MXenos

Tal como foi referido, além das terminações, é possível adsorver outros grupos de átomos à superfície dos MXenos, a fim de lhes atribuir novas propriedades (e, conseqüentemente, aplicações) ou apenas alterar propriedades já existentes. Este processo pode ser denominado de funcionalização ou dopagem.

A adsorção de moléculas de pequena dimensão pode ser usada para melhorar, por exemplo, a estabilidade mecânica e as propriedades elétricas de alguns MXenos³⁶. Também é possível formar compostos derivados de polímeros e MXenos, de modo a atribuir propriedades do polímero em questão ao MXeno⁶⁷⁻⁶⁹, ou a funcionalização de MXenos com macromoléculas, como, por exemplo, fosfolípidos da soja, que atribuem ao MXeno características biocompatíveis, como a capacidade de adsorção, e conseqüente degradação, de poluentes⁷⁰, a fim de mitigar atividades ambientalmente nefastas.

No entanto, a dopagem da superfície dos MXenos também pode ser feita com átomos isolados, em vez de moléculas. Esta estratégia exhibe grande potencial, visto que leva à formação de SACs, os quais podem aumentar a estabilidade, atividade e

seletividade dos MXenos⁷¹. A dopagem com átomos isolados implica também dispersão entre os mesmos, o que é bastante vantajoso quando o estudo envolve metais menos abundantes. A estrutura dos MXenos, com grande área de superfície específica, e a possibilidade de manipulação das suas terminações, facilita a adsorção e estabilização destes átomos que, uma vez adsorvidos, redistribuem a densidade eletrónica dos MXenos, alterando as suas propriedades eletrónicas⁷².

Esta última abordagem beneficia bastante da utilização de metais de transição como átomos isolados a adsorver. Isto, porque o desempenho catalítico dos metais é, quase sempre, melhorado se for usada uma mistura de vários metais, ao invés de um catalisador monoelemental, particularmente na produção de amónia^{73,74}. Uma vez que os MXenos são constituídos, essencialmente, por metais de transição, a adsorção de átomos de elementos metálicos diferentes dos existentes no MXeno parental pode melhorar drasticamente o efeito catalítico destes compostos.

1.3. Teoria dos Funcionais da Densidade Eletrónica (DFT)

A equação de Schrödinger descreve o estado quântico de um sistema físico que evolui com o tempo e é baseada em leis de mecânica quântica capazes de descrever fenómenos ao nível eletrónico⁷⁵. Assim sendo, métodos computacionais que envolvam fenómenos a nível eletrónico necessitam de resolver esta equação. No entanto, para sistemas com mais do que dois eletrões, esta resolução torna-se impossível.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn demonstraram que as propriedades eletrónicas do estado fundamental de um sistema com múltiplos eletrões podem ser determinadas através da densidade eletrónica do sistema⁷⁶. Com base nisto, Kohn e Sham desenvolveram equações que permitem converter a equação de Schrödinger para múltiplos eletrões num conjunto de várias equações monoelétrónicas, cuja densidade eletrónica é igual à do sistema original⁷⁷.

A teoria dos funcionais da densidade eletrónica consiste, essencialmente, na resolução de uma série de equações de Kohn-Sham, para simplificar substancialmente

o estudo computacional das propriedades eletrônicas de sistemas com múltiplos átomos.

1.4. Objetivo

A fixação artificial de N_2 para obtenção de amônia (NH_3) é um processo desafiante, uma vez que os métodos até agora desenvolvidos têm vários fatores condicionantes associados, como as altas temperaturas e pressões requeridas pelo método de Haber-Bosch^{78,79}. No entanto, o interesse pela otimização deste processo é eminente, devido à necessidade da utilização de amônia na síntese de vários compostos utilizados no nosso cotidiano, como produtos de limpeza, fertilizantes, medicamentos, entre outros. A utilização de MXenos como catalisadores para esta reação demonstra bastante potencial⁷⁸.

Assim sendo, este trabalho pretende empregar técnicas de simulação computacional, com base na teoria dos funcionais da densidade eletrônica, de modo a determinar o efeito catalítico dos MXenos Ti_2C e Ti_2CO_2 na dissociação de N_2 , após a dopagem da sua superfície com diferentes metais de transição.

2. Metodologia/Procedimento

Um estudo completo da dopagem da superfície de MXenos com elementos metálicos requer uma série de processos algo complexos e demorados. Deste modo, o presente estudo consiste na testagem da adsorção de metais de transição, e nos consequentes efeitos, na superfície dos MXenos Ti_2C e Ti_2CO_2 apenas, fornecendo uma análise detalhada dos mesmos.

Tal como foi referido anteriormente, o $Ti_3C_2T_x$ foi, até agora, o MXeno mais estudado, o que implica a existência de um conhecimento bastante profundo deste material e, conseqüentemente, a existência de valores de referência úteis para o tratamento dos resultados obtidos. Posto isto, e por questões de simplicidade nos métodos computacionais usados, decidiu-se utilizar a versão deste MXeno com $n = 1$ (Ti_2CT_x). A terminação com O_2 foi escolhida, uma vez que estudos revelam uma melhor estabilidade termodinâmica e melhor condutividade em MXenos com esta terminação⁸⁰.

2.1. Métodos Computacionais

Neste projeto, foram empregues técnicas de simulação computacional baseadas na teoria dos funcionais da densidade eletrónica, utilizando o programa VASP (do inglês *Vienna Ab initio Simulation Package*)⁸¹⁻⁸⁴. Os cálculos foram realizados usando a aproximação do gradiente generalizada (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) para o potencial de permuta-correlação, usando o funcional introduzido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)⁸⁵, com a contribuição dos termos de dispersão aproximados através do método DFT-D3, proposto por Grimme^{86,87}.

Os modelos representativos das superfícies dos MXenos estudados (Figura 5) consistem em supercélulas periódicas $p(4 \times 4)$, de dimensões $a = b = 12.16 \text{ \AA}$ e $c = 21.21 \text{ \AA}$, em Ti_2C , e $a = b = 12.14 \text{ \AA}$ e $c = 24.09 \text{ \AA}$, em Ti_2CO_2 . A dimensão da supercélula na direção perpendicular ao plano da superfície do MXeno garante a presença de cerca de 13 \AA de vácuo entre as réplicas periódicas do sistema, mesmo após a adsorção de um átomo de um metal de transição e de uma molécula de N_2 .

Os estados de um eletrão (estados de Kohn-Sham) foram expandidos numa base de ondas planas com um limite energético de 415 eV. O efeito dos restantes eletrões foi tido em consideração com o método PAW (do inglês *Projector Augmented Wave*)⁸⁸. A configuração eletrónica de valência de cada elemento metálico considerado neste trabalho encontra-se disponível na Tabela 1. O critério de convergência para as energias SCF (do inglês *Self-consistent field* lit. campo auto-consistente) foi definido como 10^{-5} eV e as estruturas foram consideradas relaxadas quando as forças atuantes em todos os átomos fossem inferiores a 0.01 eV/\AA . Para realizar as integrações numéricas necessárias no espaço recíproco, a zona de Brillouin foi amostrada usando uma grelha Monkhorst-Pack $3 \times 3 \times 1$ de pontos k gerados automaticamente, centradas no ponto gama⁸⁹.

A polarização do spin foi considerada em todos os cálculos, tendo apenas produzido diferenças significativas nas energias ou posições obtidas para a adsorção de Nb e La na superfície de Ti_2C , e para a adsorção de Mn, Fe e Co na superfície de Ti_2CO_2 .

As cargas dos átomos dos metais de transição, tanto isolados como adsorvidos na superfície de ambos os MXenos, foram determinadas a partir da análise de Bader⁹⁰.

A configuração do ponto de sela da superfície de potencial associada à dissociação de N_2 em cada sistema $\text{M@Ti}_2\text{C}$ (onde M corresponde ao metal adsorvido) foi obtida usando o método do dímero (do inglês *dimer method*)⁹¹. Estas configurações foram confirmadas como sendo pontos de sela pela análise das frequências dos modos normais de vibração, das quais apenas uma era imaginária, correspondendo à quebra da ligação N–N. Isto foi verificado, seguindo bidirecionalmente o vetor próprio da matriz dinâmica correspondente à frequência imaginária, que gerou dois mínimos adjacentes ao ponto de sela – um correspondente à molécula de N_2 adsorvida a Ti_2C , e outro correspondente a dois átomos de nitrogénio separados, também adsorvidos à superfície do Ti_2C .

Tabela 1. – Configuração eletrônica de valência considerada para os metais de transição isolados.

Elemento	Configuração eletrônica	Elemento	Configuração eletrônica
Sc	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^2$	Ru	$4p^6 5s^1 4d^7$
Ti	$3p^6 4s^1 3d^3$	Rh	$4p^6 5s^1 4d^8$
V	$3p^6 4s^1 3d^4$	Pd	$4p^6 5s^1 4d^9$
Cr	$3p^6 4s^1 3d^5$	Ag	$5s^1 4d^{10}$
Mn	$3p^6 4s^1 3d^6$	Cd	$5s^2 4d^{10}$
Fe	$3p^6 4s^1 3d^7$	La / Lu	$5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 / 5p^6 6s^2 5d^1$
Co	$4s^1 3d^8$	Hf	$5p^6 6s^1 5d^3$
Ni	$3p^6 4s^1 3d^9$	Ta	$5p^6 6s^1 5d^4$
Cu	$3p^6 4s^1 3d^{10}$	W	$5p^6 6s^1 5d^5$
Zn	$4s^2 3d^{10}$	Re	$5p^6 6s^1 5d^6$
Y	$4s^2 4p^6 5s^1 4d^2$	Os	$5p^6 6s^1 5d^7$
Zr	$4s^2 4p^6 5s^1 4d^3$	Ir	$6s^1 5d^8$
Nb	$4p^6 5s^1 4d^4$	Pt	$6s^1 5d^9$
Mo	$4p^6 5s^1 4d^5$	Au	$6s^1 5d^{10}$
Tc	$4p^6 5s^1 4d^6$	Hg	$6s^2 5d^{10}$

2.2. Procedimento

Começou-se por averiguar o comportamento de um átomo de cada metal de transição na proximidade da superfície de cada MXeno. Para isso, o átomo do metal em questão foi inicialmente posicionado perto de cada um dos quatro locais de alta simetria, tanto em Ti_2C [Figura 5 a)], como em Ti_2CO_2 [Figura 5 b)], e para cada caso distinto as posições dos átomos do sistema foram relaxadas. O átomo de metal não foi posicionado exatamente por cima destes locais, uma vez que a alta simetria dessa

configuração poderia forçar o átomo a ficar adsorvido nesse sítio, mesmo que tal posição fosse instável na realidade. Terminadas as simulações, verificou-se, para cada caso, se a adsorção ocorreu com sucesso, na posição postulada. Para os casos onde isto se verificou, a energia do sistema M@MXeno foi recolhida. Para cada metal, foi determinado o local de adsorção mais estável, isto é, o local cuja energia de M@MXeno fosse mais negativa.

Com isto, para a posição mais estável de cada metal, foi calculada a energia de adsorção (E_{ads}), a distância de adsorção e a transferência de carga eletrónica entre a superfície do MXeno e o átomo adsorvido. Aqui, a energia de adsorção (E_{ads}) é definida como

$$E_{ads} = E_{M@MXeno} - (E_{MXeno} + E_{Metal}) \quad (1)$$

onde $E_{M@MXeno}$, E_{MXeno} e E_{Metal} correspondem às energias totais da supercélula que contém o MXeno com o átomo do metal de transição adsorvido, a superfície limpa do MXeno, e o átomo isolado do metal de transição, respetivamente. A transferência de carga corresponde à diferença entre o número de eletrões explicitamente tratados do metal de transição antes e depois da sua adsorção no MXeno. Pelo que, transferências de carga positivas e negativas representam a transferência de eletrões do átomo do metal de transição adsorvido para a superfície do MXeno e vice-versa, respetivamente. O número de eletrões presentes no átomo do metal de transição adsorvido foi estimado com base na análise de carga de Bader⁹⁰. As distâncias entre o átomo adsorvido e a superfície do MXeno foram determinadas fazendo a diferença entre a posição do átomo adsorvido e a média das posições dos átomos tanto de carbono como de titânio, separadamente.

De seguida, para adsorver N_2 , foram selecionados os sistemas nos quais ocorre maior e menor transferência de carga entre a superfície do Ti_2C e o átomo adsorvido, por serem os sistemas com os metais de transição que causam maior e menor alteração a nível eletrónico da superfície do Ti_2C na vizinhança do defeito, respetivamente. Embora não obedeça a este critério, o tungsténio também foi incluído na seleção, uma vez que W_2C e W_2N são os MXenos que mais facilmente dissociam o N_2 .⁷⁸

Após a seleção destes sistemas, iniciou-se o estudo da adsorção de uma molécula de N₂ às superfícies dos mesmos. Neste passo, a molécula de N₂ foi colocada em várias posições próximas do átomo do metal de transição adsorvido (a cerca de 2.5 Å), procurando que, após a sua adsorção, esta ficasse ligada ao mesmo, ou ligada simultaneamente ao átomo adsorvido e à superfície do MXeno.

Foram, então, determinados os locais onde a molécula de N₂ adsorveu com maior estabilidade (energia mais negativa do sistema M@Ti₂C+N₂ resultante), e calculadas as respetivas energias de adsorção. As energias de adsorção foram, por fim, comparadas com a E_{ads} obtida para o sistema Ti₂C+N₂,⁷⁸ ou seja, com a E_{ads} do N₂ longe do átomo de metal de transição adsorvido. Caso a adsorção do N₂ fosse mais forte longe do átomo adsorvido do que num dos sistemas selecionados, a probabilidade do N₂ adsorver junto desse átomo seria mais baixa, sendo a presença do mesmo desfavorável para a adsorção de N₂.

Posteriormente, procedeu-se à determinação do ponto de sela da superfície de potencial associada à dissociação de N₂ para cada sistema M@Ti₂C+N₂, usando o método do dímero⁹¹. Assim, foram obtidas conformações correspondentes ao ponto de sela de cada sistema. A autenticidade destes pontos de sela foi confirmada obtendo os modos normais de vibração do N₂ em cada conformação. Estes foram calculados considerando apenas o movimento dos dois átomos de nitrogénio. Os graus de liberdade dos átomos vizinhos (metais de transição) não foram tidos em conta no cálculo dos modos normais de vibração, visto que, por serem mais pesados, as frequências associadas ao seu movimento são menores e, conseqüentemente, o seu movimento tem uma relevância menor para o mecanismo de dissociação do N₂.

A partir da energia de cada ponto de sela, foram calculadas as barreiras energéticas de dissociação do N₂ em cada sistema (isto é, a energia necessária para dissociar a molécula de N₂ adsorvida), seguindo a fórmula

$$E_{barr} = [E_{\text{Ponto de sela}} + ZPE] - [E_{N_2 \text{ adsorvido}} + ZPE] \quad (2)$$

onde $E_{\text{Ponto de sela}}$, $E_{N_2 \text{ adsorvido}}$ e ZPE correspondem às energias totais da supercélula no ponto de sela da superfície de potencial associada à dissociação de N₂, da supercélula que contem o sistema M@Ti₂C com a molécula de N₂ adsorvida e à energia do ponto

zero (do inglês *Zero-point energy*) associada a cada uma destas energias, respetivamente. A ZPE de cada energia total consiste no somatório das respetivas frequências reais (em Hz), obtidas a partir dos modos de vibração, multiplicado por metade da constante de Planck (em eV.s).

Foram ainda determinadas, para cada sistema, as energias de adsorção e reação, corrigidas a partir da ZPE.

$$E_{\text{ads}}(\text{N}_2) = (E_{\text{M@Ti}_2\text{C+N}_2} + ZPE) - E_{\text{M@Ti}_2\text{C}} - (E_{\text{N}_2} + ZPE) \quad (3)$$

$$E_{\text{reação}} = (E_{\text{N}_2 \text{ dissociado}} + ZPE) - (E_{\text{N}_2 \text{ associado}} + ZPE) \quad (4)$$

Aqui, $E_{\text{M@Ti}_2\text{C+N}_2}$, $E_{\text{M@Ti}_2\text{C}}$, $E_{\text{N}_2 \text{ dissociado}}$ e $E_{\text{N}_2 \text{ associado}}$ correspondem às energias totais da supercélula que contem o sistema M@Ti₂C com a molécula de N₂ adsorvida, o Ti₂C com o átomo do metal de transição adsorvido, o sistema M@Ti₂C com a molécula de N₂ dissociada e o sistema M@Ti₂C com a molécula de N₂ associada, respetivamente.

A partir da ferramenta VASPKIT, foram determinados os centros de banda *d* dos metais presentes nos sistemas M@Ti₂C, com os quais se estabeleceu uma correlação com as E_{ads} de N₂. A partir desta correlação, torna-se possível prever as energias de adsorção de N₂ para sistemas M@Ti₂C+N₂ com outros metais de transição cujo centro de banda *d* tenha, também, sido determinado na superfície de Ti₂C. Após a previsão das E_{ads} de N₂ para todos os sistemas M@Ti₂C+N₂, foram selecionados sistemas (que não tivessem sido ainda selecionados) com uma E_{ads} de N₂ prevista moderada (forte o suficiente para que a molécula de N₂ permaneça adsorvida quando se tentar dissociar os átomos de N, *i.e.*, mais negativa que a barreira de dissociação de N₂ no sistema em questão, mas não demasiado forte, para que a regeneração do catalisador seja possível – Princípio de Sabatier), os quais foram incluídos no estudo da adsorção de uma molécula de N₂ às superfícies dos mesmos.

Para estudar a adsorção de uma molécula de N₂ à superfície dopada de Ti₂CO₂, foram selecionados os sistemas M@Ti₂CO₂ nos quais a energia de adsorção era menos negativa, em cada período da Tabela Periódica. No caso dos metais de transição do grupo 12, cuja E_{ads} determinada foi a mais baixa para cada período, apenas se considerou o sistema com zinco, uma vez que, devido à distância à superfície do Ti₂CO₂ a que estes

átomos ficaram adsorvidos, a adsorção de N_2 aos mesmos era pouco provável. O sistema $Nb@Ti_2CO_2$ também foi incluído, devido à relevância do nióbio (Nb) em processos catalíticos. Foram também determinados os locais onde a molécula de N_2 adsorveu com maior estabilidade (energia mais negativa do sistema $M@Ti_2CO_2+N_2$ resultante), e calculadas as respectivas energias de adsorção. Uma vez que os resultados obtidos nesta fase não forneceram as condições necessárias ao estudo da fixação de nitrogénio (descritas no ponto 3.2.2 dos resultados), o estudo da dissociação da molécula de N_2 na superfície de Ti_2CO_2 deu-se por terminado.

3. Resultados

3.1. Adsorção de metais de transição em Ti_2CT_x

De modo a estudar o comportamento da molécula de N_2 na superfície de Ti_2C e Ti_2CO_2 dopadas com átomos isolados de metais de transição, começou-se por determinar como é que cada um destes elementos interage com a superfície limpa de ambos os MXenos em estudo. Para isso, foram determinados o local de adsorção, a energia de adsorção, a distância de adsorção e a transferência de carga entre o átomo adsorvido e a superfície do MXeno.

3.1.1. Propriedades Estruturais

As tabelas seguintes contêm os resultados obtidos para o local de adsorção preferido por cada metal de transição em Ti_2C (Tabela 2) e em Ti_2CO_2 (Tabela 3). Este estudo começou por envolver apenas o lantânio (La) como metal de transição do sexto período e terceiro grupo da Tabela Periódica, mas, posteriormente, o lutécio (Lu) foi, também, incluído, uma vez que este último tem o subnível f totalmente preenchido (assim como os outros metais de transição do sexto período), ao contrário do La, que o tem vazio.

Tabela 2. – Local de adsorção preferido por um átomo de um metal de transição em Ti_2C . Notação dos locais de adsorção equivalente à da Figura 5.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
B_{Ti}	B_{Ti}	B_{Ti}	H_C	H_C	H_C	H_C	H_C	H_{Ti}	H_{Ti}
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
B_{Ti}	B_{Ti}	H_C	H_C	H_C	H_C	H_C	H_C	H_{Ti}	H_{Ti}
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
B_{Ti}	B_{Ti}	B_{Ti}	H_C	H_C	H_C	H_C	H_C	H_{Ti}	H_{Ti}

Tabela 3. – Local de adsorção preferido por um átomo de um metal de transição em Ti_2CO_2 . Notação dos locais de adsorção equivalente à da Figura 5.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
H _c	H _c	H _c	H _c	H _c					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
H _c	H _c	H _{Ti}	H _c	H _c					
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
H _c	B _o /H _c	B _o /H _c	B _o /H _c	T	H _c				

Analisando a Tabela 2, relativa à adsorção de metais de transição em Ti_2C , é possível destacar alguns padrões comportamentais. Os átomos dos metais de transição dos grupos 3 e 4 da Tabela Periódica têm maior tendência para adsorver na ponte [ver Figura 5 a)]. O mesmo acontece para 2 dos 3 elementos do grupo 5. Já os elementos dos grupos 11 e 12 têm preferência pela cavidade sobre o titânio, enquanto os elementos dos grupos intermédios têm todos maior estabilidade na cavidade sobre o carbono. Deste modo, parece haver uma correlação entre o preenchimento do subnível d de um átomo de um metal de transição e o seu local de adsorção preferido. Metais de transição com 1 a 4 elétrons nas orbitais d tendem a adsorver numa ponte. O nióbio (Nb) é o único metal com 4 elétrons no subnível d que prefere ser adsorvido na cavidade sobre o carbono, sendo este local de adsorção praticamente tão estável quanto a ponte entre os átomos de titânio, o que iria de acordo com a tendência observada (a diferença da energia de adsorção entre as duas posições é de apenas 0.05 eV). Mesmo assim, a diferença de comportamento do Nb em relação ao resto do grupo pode ser justificada pela sua configuração de valência tradicional, que tem apenas um elétron no subnível s de valência, enquanto o vanádio (V) e o tântalo (Ta) têm dois. Metais de transição com 10 elétrons nas orbitais d tendem a ser adsorvidos na cavidade sobre o titânio. Todos os outros metais de transição (com 5 a 9 elétrons nas orbitais d) tendem a ser adsorvidos na cavidade sobre o carbono. Não foi observada diferença entre os sítios de adsorção dos átomos de metais de transição de diferentes períodos, com exceção do Nb no grupo 5.

No Ti_2CO_2 (Tabela 3), o mesmo padrão não se observa. Devido à presença dos átomos de oxigênio, quase todos os átomos dos metais de transição apresentam maior estabilidade quando adsorvidos na cavidade sobre o carbono [ver Figura 5 b)], onde são

capazes de se ligar a 3 átomos de titânio e 3 átomos de oxigênio. No entanto, surgem algumas exceções. Por exemplo, o ósmio (Os), o irídio (Ir) e a platina (Pt) apresentam maior estabilidade quando adsorvidos numa posição assimétrica entre a ponte entre os átomos de oxigênio e a cavidade sobre o carbono, o paládio (Pd) prefere a cavidade sobre o titânio, e o ouro (Au) apresenta maior estabilidade quando adsorvido numa posição de topo, ligado ao átomo de oxigênio com uma ordem de ligação de 0.89 (determinada usando o método DDEC6 descrito na Ref. ⁹²). De acordo com isto, outros estudos também revelam maior estabilidade estrutural quando um único átomo de ouro está ligado principalmente a um átomo de oxigênio, em vez de um átomo de metal de transição^{93,94}.

As distâncias entre o átomo de metal de transição adsorvido e a camada de titânio mais próxima, bem como a camada de carbono, de ambos os MXenos, são mostradas na Figura 7. Os valores individuais estão disponíveis nas Tabelas 4 e 5 e uma comparação entre as distâncias relativas ao La (subnível 4f vazio) e Lu (subnível 4f totalmente preenchido) é apresentada na Figura 8.

Tabela 4. – Distância, em angström (Å), entre o átomo do metal de transição adsorvido (A.A.) e a camada de carbono de Ti₂C e distância entre o átomo do metal de transição adsorvido e a camada de titânio mais próxima de Ti₂C.

Distância	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A.A. – camada Ti	1.02	0.90	0.83	0.75	0.73	0.73	0.75	0.80	0.89	0.93
A.A. – camada C	1.56	1.45	1.37	1.30	1.28	1.27	1.29	1.34	1.44	1.47
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
A.A. – camada Ti	1.09	0.96	0.92	0.79	0.76	0.76	0.79	0.87	0.99	1.04
A.A. – camada C	1.63	1.51	1.46	1.34	1.30	1.30	1.34	1.41	1.53	1.58
	La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
A.A. – camada Ti	1.17/1.06	0.95	0.87	0.82	0.78	0.77	0.79	0.84	0.94	1.02
A.A. – camada C	1.71/1.60	1.49	1.42	1.36	1.33	1.32	1.33	1.38	1.48	1.56

Tabela 5. – Distância, em angström (Å), entre o átomo do metal de transição adsorvido (A.A.) e a camada de carbono de Ti_2CO_2 e distância entre o átomo do metal de transição adsorvido e a camada de titânio mais próxima de Ti_2CO_2 .

Distância	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A.A. – camada Ti	0.91	0.82	0.76	0.72	0.89	0.75	0.77	0.70	0.82	1.47
A.A. – camada C	1.44	1.34	1.29	1.25	1.42	1.28	1.30	1.24	1.36	2.01
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
A.A. – camada Ti	0.99	0.90	0.82	0.78	0.77	0.77	0.81	1.02	1.12	1.49
A.A. – camada C	1.52	1.42	1.35	1.31	1.30	1.31	1.35	1.56	1.66	2.03
	La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
A.A. – camada Ti	1.06/0.96	0.90	0.82	0.77	0.75	0.79	0.77	0.79	1.28	1.57
A.A. – camada C	1.59/1.49	1.42	1.35	1.30	1.28	1.32	1.32	1.33	1.82	2.12

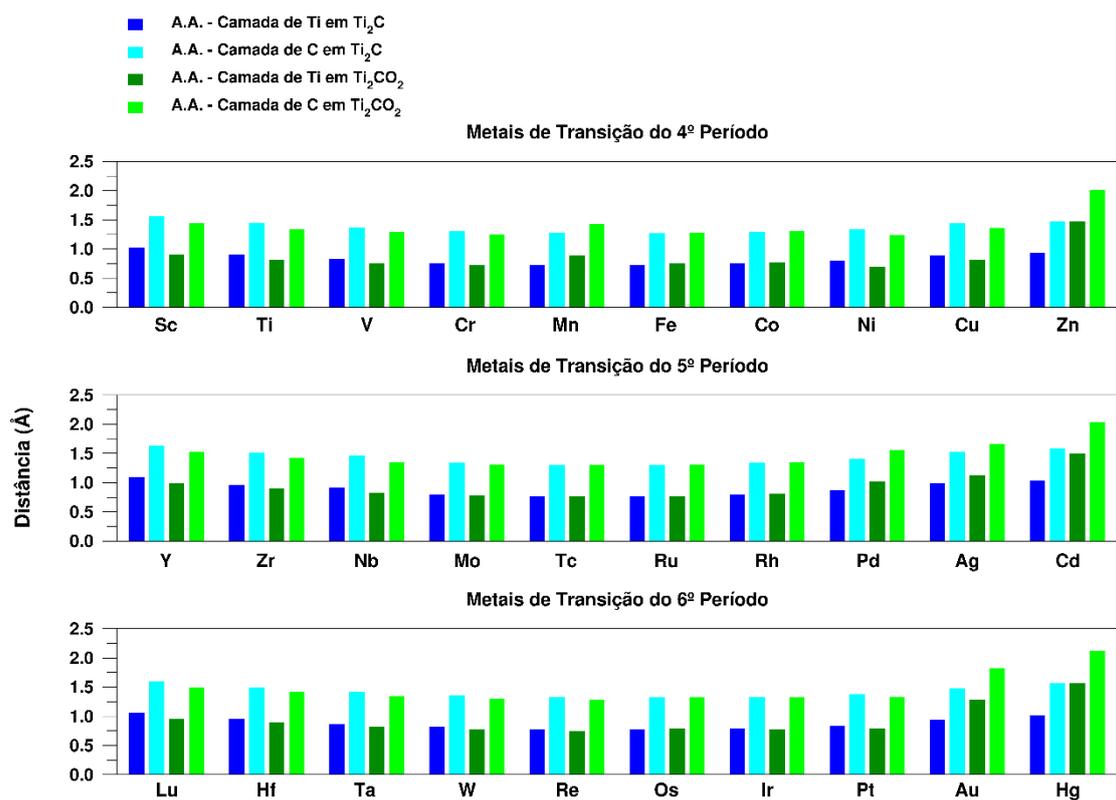


Figura 7. – Distância, em angström (Å), entre o átomo de metal de transição adsorvido (A.A.) e as camadas de carbono e titânio mais próximas desse átomo, em Ti_2C e Ti_2CO_2 .

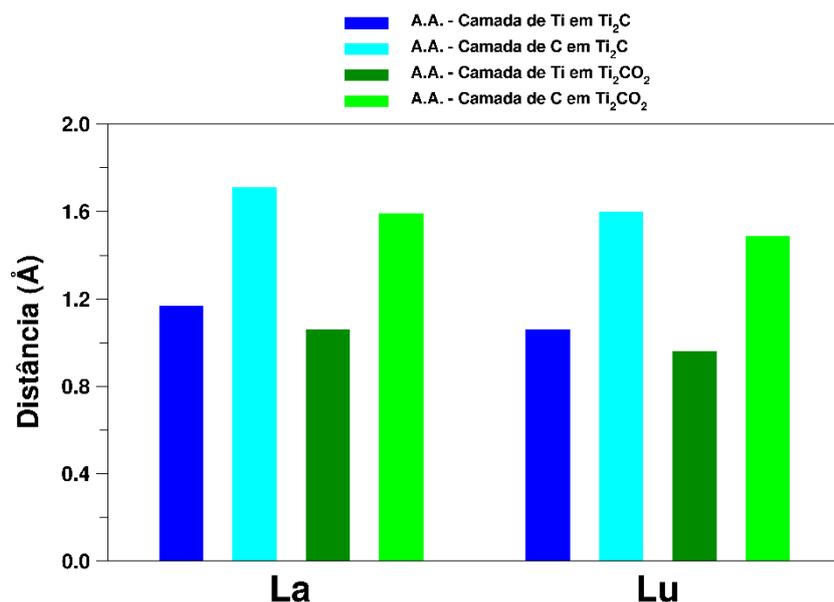


Figura 8. – Distância, em angström (Å), entre os átomos de lantânio (La) e lutécio (Lu) adsorvidos e as camadas de titânio e carbono mais próximas do átomo adsorvido em Ti₂C e Ti₂CO₂.

O facto de os mesmos átomos de metais de transição serem adsorvidos em locais diferentes em cada MXeno torna difícil a comparação das distâncias de adsorção entre os dois SACs. No entanto, no Ti₂C, essas distâncias diminuem inicialmente ao longo de cada período da Tabela Periódica, atingindo um mínimo no grupo 8 e aumentando a partir daí. Este comportamento é menos evidente em Ti₂CO₂, o que leva os átomos dos metais de transição dos grupos 3 a 6 a exibir uma distância de adsorção maior em Ti₂C do que em Ti₂CO₂. Há, também, um aumento na distância de adsorção em Ti₂C quando do aumento do número do período da Tabela Periódica, exceto para os átomos dos metais de transição adsorvidos na cavidade sobre o titânio (e para o paládio) ou quando o local de adsorção dos átomos metálicos do mesmo grupo não coincide (grupo 5). Verificou-se ainda que a distância média entre o átomo adsorvido e essas camadas foi menor em Ti₂C do que em Ti₂CO₂. Isto é consequência da presença de átomos de oxigénio na superfície do Ti₂CO₂. De facto, as distâncias médias entre um átomo de um metal de transição adsorvido em Ti₂C e a camada de carbono e titânio mais próximas são 1.41 Å e 0.87 Å, respetivamente, enquanto no Ti₂CO₂, as mesmas distâncias são 1.45 Å e 0.92 Å, respetivamente.

No Ti_2CO_2 , os átomos dos metais de transição do grupo 12 da Tabela Periódica (Zn, Cd e Hg) adsorvem mais longe da superfície do MXeno do que os restantes átomos de metal, estabelecendo ligações mais fracas. A soma das ordens de ligação entre cada um desses átomos de metal e a superfície de Ti_2CO_2 são 0.31, 0.35 e 0.25, respetivamente. Como veremos, os átomos destes elementos adsorvem muito fracamente em Ti_2CO_2 e praticamente não trocam carga com a superfície. No entanto, o mesmo comportamento não é observado em Ti_2C , uma vez que os átomos de Ti levam a uma terminação da superfície muito mais ativa quimicamente.

3.1.2. Propriedades Energéticas

As tabelas seguintes contêm as energias de adsorção de um átomo de cada metal de transição na superfície de Ti_2C (Tabela 6) e de Ti_2CO_2 (Tabela 7).

Tabela 6. – Energias de adsorção, em eV, dos átomos dos metais de transição em Ti_2C .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-4.51	-4.60	-3.84	-3.27	-2.89	-4.65	-5.42	-5.46	-3.89	-1.90
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
-4.85	-5.76	-7.05	-7.24	-7.09	-7.54	-7.27	-5.36	-3.52	-1.75
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
-7.26/-4.70	-5.55	-6.11	-6.49	-6.64	-8.25	-8.67	-7.69	-4.81	-1.50

Tabela 7. – Energias de adsorção, em eV, dos átomos dos metais de transição em Ti_2CO_2 .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-6.75	-6.32	-4.84	-3.46	-3.02	-3.61	-3.51	-3.41	-1.98	-0.37
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
-6.88	-7.15	-5.97	-6.46	-3.95	-3.11	-2.84	-1.97	-1.39	-0.40
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
-8.33/-7.01	-7.37	-6.90	-5.68	-3.45	-3.04	-2.84	-2.33	-0.82	-0.31

A partir destes valores, foram construídos os gráficos da Figura 9, de forma a possibilitar uma análise facilitada.

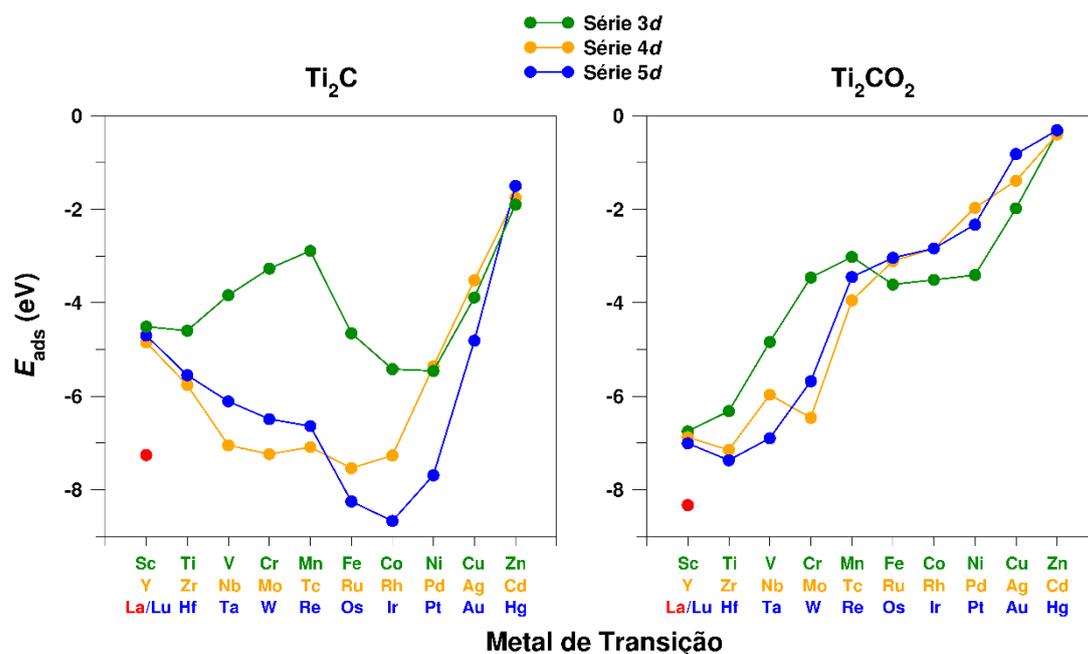


Figura 9. – Energia de adsorção, em eV, dos átomos dos metais de transição em Ti_2C (à esquerda) e em Ti_2CO_2 (à direita).

No Ti_2C sem terminação, os metais de transição do quarto período da Tabela Periódica exibem um perfil de E_{ads} em forma de bossa de camelo (ver lado esquerdo da Figura 9), conforme o que foi observado em estudos anteriores⁹⁵. Este comportamento mantém-se para os metais de transição do quinto período, nos quais a bossa de camelo também está presente, embora menos acentuada. Para os metais de transição do sexto período, o mesmo já não é evidente. A energia de adsorção do lutécio (Lu) está enquadrada com as E_{ads} dos restantes metais de transição do sexto período. O mesmo não se passa com a E_{ads} do lantânio (La). Isto deve-se às diferentes ocupações das orbitais $4f$, *i.e.*, enquanto o La não tem eletrões f , o Lu tem o subnível f completamente preenchido, tal como os outros metais de transição do sexto período da Tabela Periódica.

No Ti_2CO_2 , há um comportamento mais uniforme entre metais de transição de diferentes períodos (ver lado direito da Figura 9), onde o molibdénio (Mo) é o único metal que aparenta estar ligeiramente deslocado, à exceção do lantânio, que têm um comportamento diferente devido ao que foi mencionado acima. Os valores de E_{ads} são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para Ti_2C . No entanto, há um

aumento predominante na E_{ads} (diminuindo a intensidade da mesma) ao longo de cada período da Tabela Periódica, ao contrário do que se vê em Ti_2C .

Em ambos os MXenos, na primeira metade dos metais de transição (grupos 3 a 7 da Tabela Periódica), há uma tendência clara para a adsorção dos átomos dos metais de transição da série $3d$ ser mais fraca do que nos metais de transição das outras duas séries. No entanto, na segunda metade dos metais de transição (grupos 8 a 12 da Tabela Periódica), as E_{ads} são muito semelhantes entre séries. Aliás, em Ti_2CO_2 , na segunda metade dos metais de transição, a tendência é para que as energias de adsorção dos átomos dos metais de transição da série $3d$ sejam mais negativas do que as das outras duas séries.

As tabelas seguintes contêm os valores de transferência de carga de um átomo de cada metal de transição na superfície de Ti_2C (Tabela 8) e de Ti_2CO_2 (Tabela 9). A partir destes valores, foram construídos os gráficos da Figura 10, de forma a possibilitar uma análise facilitada.

Tabela 8. – Transferência de carga, em unidades de carga de um elétron, dos átomos dos metais de transição em Ti_2C .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0.25	-0.24	-0.53	-0.73	-0.90	-0.98	-0.95	-0.88	-0.68	-0.46
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
0.41	-0.27	-0.69	-0.95	-1.18	-1.26	-1.19	-1.02	-0.65	-0.36
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
0.49/0.24	-0.38	-0.79	-1.08	-1.33	-1.41	-1.34	-1.18	-0.88	-0.50

Tabela 9. – Transferência de carga, em unidades de carga de um elétron, dos átomos dos metais de transição em Ti_2CO_2 .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.85	1.80	1.53	1.23	1.34	1.01	0.99	0.61	0.77	0.11
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
2.03	2.02	1.65	1.26	1.05	0.64	0.40	0.43	0.72	0.17
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.98/2.07	2.23	1.92	1.44	1.17	0.59	0.38	0.26	0.34	0.03

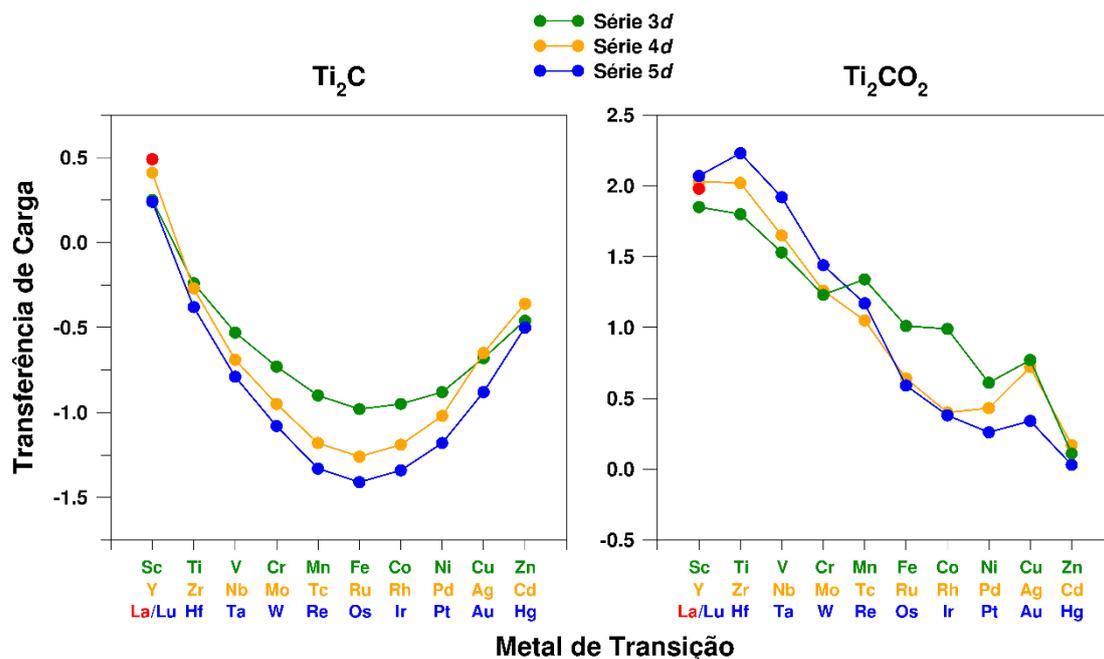


Figura 10. – Transferência de carga, em unidades de carga de um elétron, dos átomos dos metais de transição em Ti_2C (à esquerda) e em Ti_2CO_2 (à direita). Uma transferência de carga positiva implica a transferência de elétrons do átomo adsorvido para a superfície do MXeno, enquanto uma transferência de carga negativa implica a transferência de elétrons no sentido oposto.

Quanto à transferência de carga na superfície do Ti_2C (lado esquerdo da Figura 10), é possível observar que, em cada período da Tabela Periódica, os metais de transição do grupo 8 (Fe, Ru e Os) apresentam a maior transferência de elétrons da superfície do MXeno para si mesmos e apenas os elementos do grupo 3 (Sc, Y, La e Lu) transferem carga para a superfície do Ti_2C . O comportamento deste último grupo é justificado pela baixa eletronegatividade dos seus elementos, quando comparada com a eletronegatividade do titânio, o que se traduz na cedência de carga eletrônica destes metais para os átomos de titânio da superfície do Ti_2C .

Já no Ti_2CO_2 , os valores de transferência de carga são todos positivos (lado direito da Figura 10), ou seja, todos os átomos dos metais de transição adsorvidos ficam carregados positivamente. Isto deve-se à eletronegatividade dos átomos de oxigênio. Neste MXeno, os valores de transferência de carga diminuem ao longo de cada período da Tabela Periódica, como consequência do preenchimento gradual das orbitais *d*.

Em ambos os MXenos, os valores de transferência de carga dos metais de transição do quarto período da Tabela Periódica encontram-se no mesmo intervalo que

os valores referidos na literatura^{95,96} e apresentam um comportamento semelhante ao longo do período da Tabela Periódica. Não há correlação direta entre os locais de adsorção e as energias de adsorção ou transferências de carga, embora fosse de esperar que o local de adsorção tivesse influência direta em parâmetros como a transferência de carga, devido ao número de átomos adjacentes e respetiva distância de adsorção. Existe, no entanto, uma boa correlação entre a transferência de carga dos átomos de metais de transição em Ti_2C e o respetivo raio de Wigner-Seitz⁹⁷, que é particularmente evidente nos metais de transição do quinto e sexto períodos da Tabela Periódica. Esta correlação consiste numa transferência de carga maior estar associada a um raio de Wigner-Seitz menor (ver figura 11). Por outras palavras, os átomos mais pequenos adsorvem mais perto da superfície e removem mais eletrões da mesma.

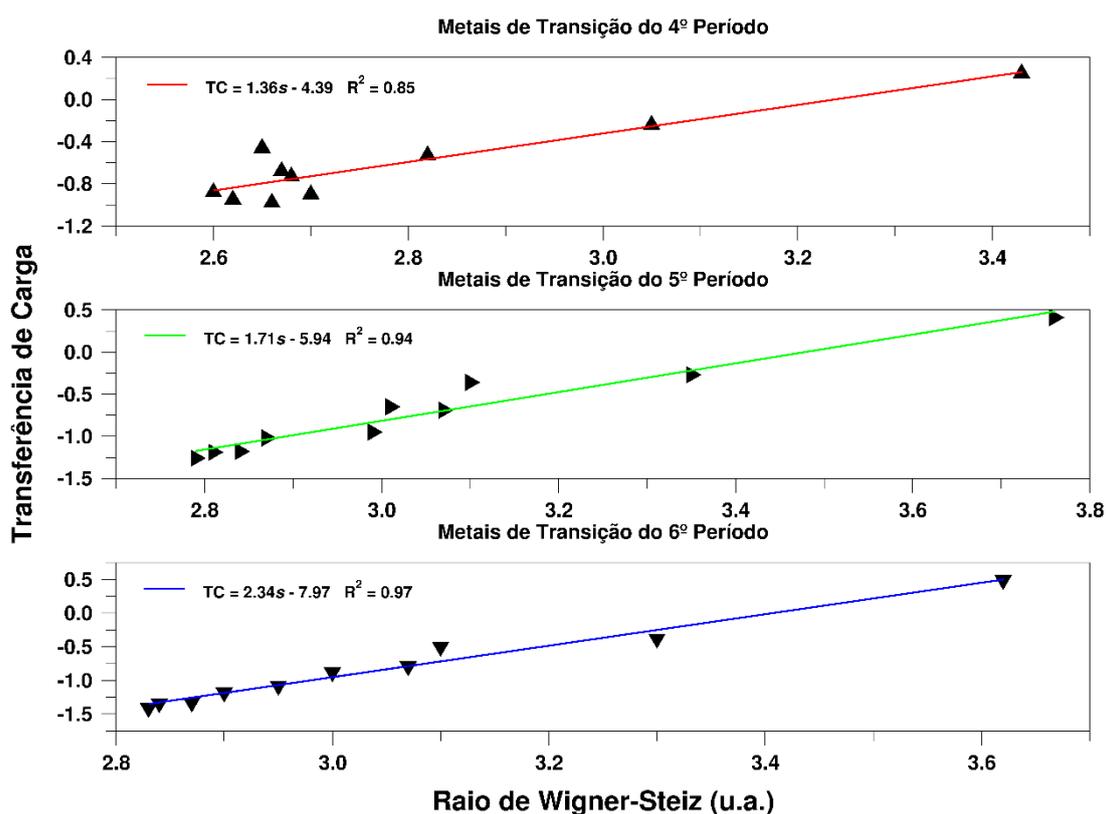


Figura 11. – Correlação entre a transferência de carga (TC) e o raio de Wigner-Seitz (s) dos átomos dos metais de transição adsorvidos na superfície do Ti_2C , representada pelos triângulos pretos. As linhas coloridas representam o modelo de regressão linear aplicado a estes conjuntos de valores. As equações e o quadrado dos coeficientes de correlação linear estão indicados no canto superior esquerdo de cada gráfico.

Também não existe uma correlação direta entre a energia de adsorção e a transferência de carga em Ti_2C . No entanto, em Ti_2CO_2 , energias de adsorção menos negativas (associadas a adsorções mais fracas) são claramente acompanhadas por transferências de carga mais baixas (ver o lado direito da Figura 10), mostrando uma correlação muito boa entre as duas ($R^2 = 0.87$), como pode ser observado na figura abaixo.

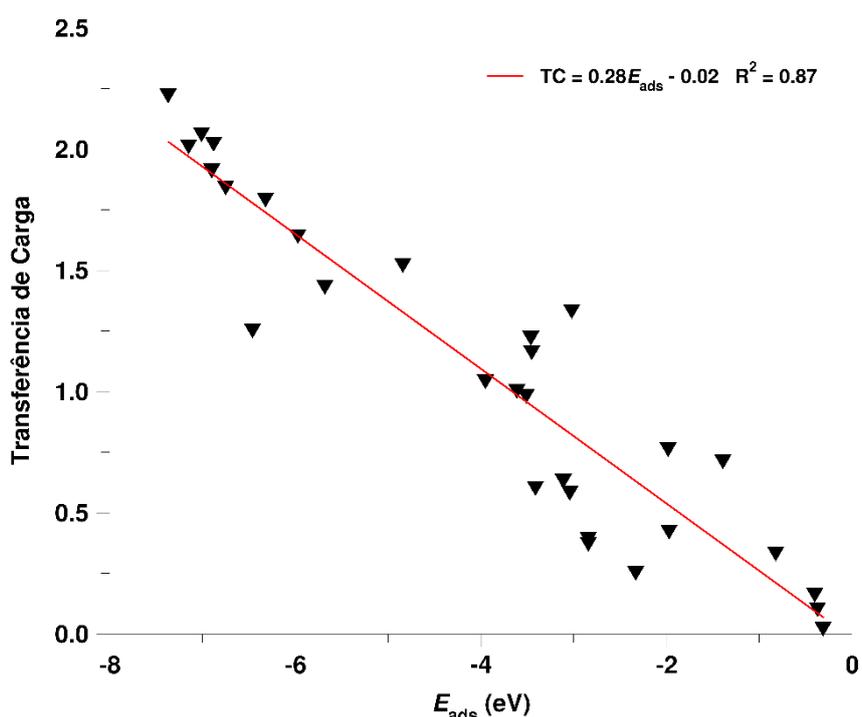


Figura 12. – Correlação entre a transferência de carga (TC) e a energia de adsorção (E_{ads}) dos átomos dos metais de transição do quarto período da Tabela Periódica, na superfície do Ti_2CO_2 , representada pelos triângulos pretos. A linha vermelha representa o modelo de regressão linear aplicado a este conjunto de valores. A respectiva equação e o quadrado do coeficiente de correlação linear estão indicados no canto superior direito do gráfico.

O centro da banda d dos metais presentes nos sistemas $M@Ti_2C$ (já adsorvidos) foi determinado para as posições nas quais estes foram adsorvidos com maior estabilidade. O centro da banda d para os metais de transição dos grupos 3 e 12 não foi determinado, pois estes metais têm as orbitais d completamente vazias e cheias, respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 10. – Centros da banda *d* dos átomos dos metais de transição, quando adsorvidos em Ti₂C nas posições mais estáveis.

spin	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
<i>up</i>	0.504	0.326	0.200	-0.072	-0.539	-0.995	-1.420	-2.398
<i>down</i>	0.503	0.326	0.201	-0.072	-0.539	-0.995	-1.420	-2.398
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
<i>up</i>	0.552	-0.254	-0.062	-0.466	-1.078	-1.747	-2.526	-4.158
<i>down</i>	0.552	0.788	-0.062	-0.466	-1.078	-1.747	-2.526	-4.158
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
<i>up</i>	0.556	0.273	0.023	-0.420	-1.109	-1.890	-2.700	-3.930
<i>down</i>	0.556	0.273	0.023	-0.420	-1.109	-1.890	-2.700	-3.930

Ao comparar estes valores com os associados ao metal puro⁹⁷, é possível notar semelhanças entre os dois conjuntos de valores. No entanto, quando os metais se encontram adsorvidos à superfície do Ti₂C, os valores do centro da banda *d* diferem devido aos átomos vizinhos. As maiores diferenças de valor (≥ 1 eV) estão presentes nos grupos 4 e 5 da Tabela Periódica, que possuem a orbital *d* menos preenchida. Os metais destes grupos (exceto Nb) adsorveram todos em Ti₂C na ponte entre átomos de titânio, onde os átomos adjacentes de Ti estavam mais próximos do metal adsorvido, o que pode justificar a variância mais acentuada no valor do centro da banda *d*.

Há, também, uma diminuição nos valores do centro de banda *d* ao longo de cada grupo da tabela periódica, o que pode ser visto na figura 13. O sistema Nb@Ti₂C é um ponto atípico por ser o único que apresenta magnetismo (o que é evidenciado pela diferença de resultados quando é considerada a polarização de spin na adsorção de Nb a Ti₂C). Este magnetismo também justifica a diferença entre o spin *up* e o spin *down*.

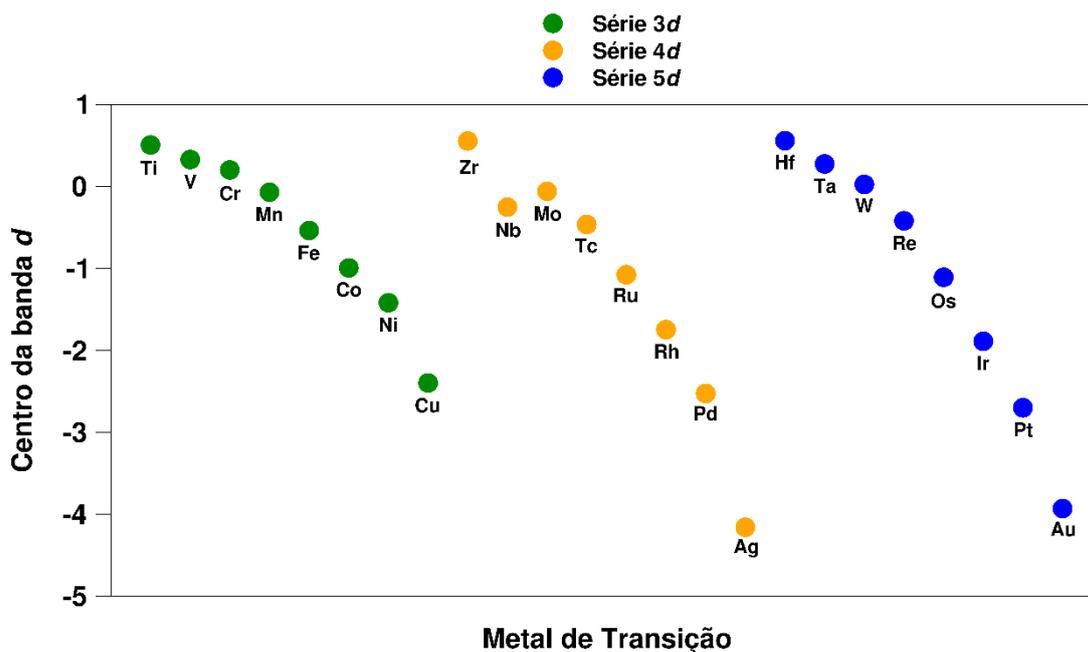


Figura 13. – Centro da banda *d* dos átomos dos metais de transição compreendidos entre os grupos 4 e 11, inclusive, da Tabela Periódica, adsorvidos em Ti_2C .

A barreira de difusão (E_{diff}) de um átomo adsorvido a uma superfície corresponde à barreira energética que é necessário ultrapassar para que esse átomo viaje para o local de adsorção equivalente mais próximo. De acordo com as observações de Nilekar et al.⁹⁸, a barreira de difusão de um átomo adsorvido numa superfície de metais de transição é aproximadamente proporcional ao valor absoluto da sua energia de adsorção na mesma superfície. No trabalho de Keyhanian et al.⁹⁶, foram determinadas as energias de adsorção e barreiras de difusão de metais de transição do quarto período da Tabela Periódica em alguns MXenos com terminação de oxigênio, incluindo Ti_2CO_2 . Assim sendo, neste trabalho, foi aplicado um modelo de regressão linear aos valores de E_{diff} e E_{ads} determinados em ⁹⁶ para Ti_2CO_2 e descoberto que, neste MXeno, a barreira de difusão de um átomo de um metal de transição adsorvido na superfície do mesmo é cerca de (23 ± 1) % do valor absoluto da energia de adsorção correspondente, com um coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0.98$ (Figura 14). Isto permitiu estimar as barreiras de difusão dos restantes metais de transição considerados neste trabalho, disponíveis na Tabela 11.

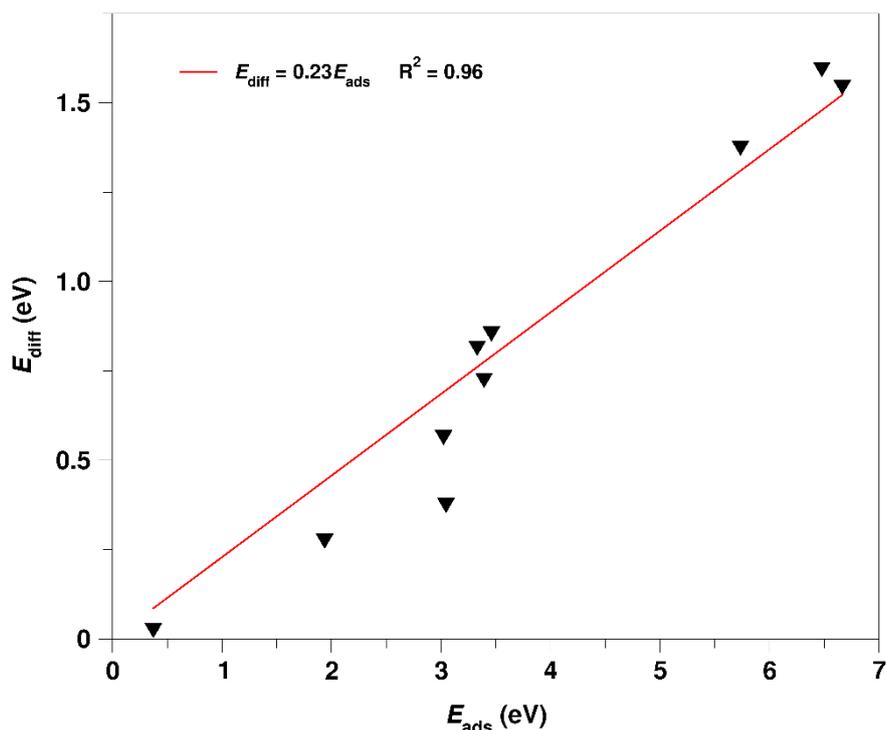


Figura 14. – Barreira de difusão (E_{diff}) de um átomo de um metal de transição do quarto período da Tabela Periódica, ao longo da superfície do Ti_2CO_2 , em função da energia de adsorção (E_{ads}) correspondente, representada por triângulos pretos. Ambos os conjuntos de valores foram retirados de ⁶⁶. A linha vermelha é uma representação de um modelo de regressão linear aplicado a estes conjuntos de valores. A respectiva equação e o quadrado do coeficiente de correlação linear estão indicados no canto superior esquerdo do gráfico.

Tabela 11. – Estimativa das barreiras de difusão, em eV, dos átomos dos metais de transição nos seus locais de adsorção preferidos na superfície de Ti_2CO_2 .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.55	1.45	1.11	0.80	0.70	0.83	0.81	0.78	0.46	0.08
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.58	1.64	1.37	1.49	0.91	0.72	0.65	0.45	0.32	0.09
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.92/1.61	1.70	1.59	1.31	0.79	0.70	0.65	0.54	0.19	0.07

Ao comparar os valores de E_{diff} dos átomos dos metais de transição do quarto período da Tabela Periódica determinados em ⁹⁶ para o Ti_2CO_2 com os estimados através da correlação estabelecida, é observado um desvio médio absoluto de 0.13 eV. Observa-se uma diminuição geral na E_{diff} ao longo de cada período para todos os metais de transição considerados, onde os metais do grupo 18 da Tabela Periódica têm as barreiras

de difusão mais fracas. Esta é uma conclusão esperada, uma vez que uma adsorção mais fraca leva a uma maior liberdade de movimento para o átomo adsorvido.

Ainda com base no gráfico de transferência de carga (Figura 10), foi possível selecionar os sistemas $M@MX_{en}$ com os metais de transição apropriados para o estudo da adsorção e dissociação do N_2 nas superfícies de Ti_2C e Ti_2CO_2 . Para o Ti_2C , os sistemas selecionados foram aqueles cujos metais de transição apresentaram maior transferência de carga (tenha esta transferência ocorrido da superfície do Ti_2C para o metal – Fe, Ru e Os – ou do metal para a superfície do Ti_2C – Sc e Y) e menor transferência de carga – Ti, Zr e Hf. O tungstênio (W) também foi incluído na seleção, uma vez que W_2C e W_2N são os MXenos sem terminação que mais facilmente dissociam o N_2 .⁷⁸ Como o La e o Lu foram uma adição tardia ao estudo em questão, por não se ter considerado os lantanídeos inicialmente, estes não foram considerados na seleção. Para o Ti_2CO_2 , os sistemas selecionados foram aqueles cujos metais de transição apresentaram E_{ads} menos negativa, em cada período da Tabela Periódica (Ni e Cu no quarto período, Pd e Ag no quinto período, e Au no sexto período), excetuando os sistemas com metais do grupo 12. O zinco (Zn) foi tido em consideração, de modo a verificar que, devido às grandes distâncias de adsorção, os sistemas $M@Ti_2CO_2$ com metais de transição do grupo 12 não seriam capazes de adsorver a molécula de N_2 . O nióbio (Nb) foi, também, incluído neste passo, devido à sua relevância em processos catalíticos.

3.2. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2CT_x$

3.2.1. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2C$

Uma vez selecionados os metais de transição, iniciou-se o estudo da adsorção de uma molécula de N_2 nas superfícies dos sistemas $M@Ti_2C$. Aqui, foram determinados os locais onde a molécula de N_2 adsorveu com maior estabilidade, as respectivas energias de adsorção e os locais para onde o metal adsorvido foi movido devido à sua interação com a molécula de N_2 . Os resultados dos sistemas com cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu) também são aqui apresentados e discutidos, visto terem sido incluídos no estudo após se estabelecer a correlação com os centros da banda d , descrita abaixo.

Em Ru@Ti₂C+N₂, Os@Ti₂C+N₂ e Cu@Ti₂C+N₂ observou-se a repulsão da molécula de N₂ por parte do metal, para quase todas as posições iniciais da molécula de N₂ testadas. Nestes três sistemas, a adsorção da molécula de N₂ perto do átomo do metal de transição adsorvido também é possível, mas é menos estável em pelo menos 1 eV. A tabela 12 contém os resultados obtidos nesta fase, relativos às posições do átomo do metal de transição adsorvido, quando a molécula de N₂ adsorve simultaneamente ligada ao átomo do metal de transição adsorvido e à superfície do Ti₂C.

Tabela 12. – Locais de adsorção dos átomos dos metais de transição, em Ti₂C, antes e depois da presença de N₂. Notação dos locais de adsorção equivalente à da Figura 5.

Metal	Local de adsorção	Local de adsorção com N₂
Sc	B _{Ti}	T
Y	B _{Ti}	T
Ti	B _{Ti}	B _{Ti}
Zr	B _{Ti}	B _{Ti}
Hf	B _{Ti}	B _{Ti}
Fe	H _C	B _{Ti}
Ru	H _C	B _{Ti}
Os	H _C	B _{Ti}
W	H _C	B _{Ti} /H _{Ti}
Co	H _C	B _{Ti}
Ni	H _C	B _{Ti} /H _C
Cu	H _{Ti}	H _{Ti}

Aos quatro locais diferentes para onde o metal adsorvido foi movido após a interação com o N₂, estão associadas quatro configurações da molécula de N₂ adsorvida (Figura 15).

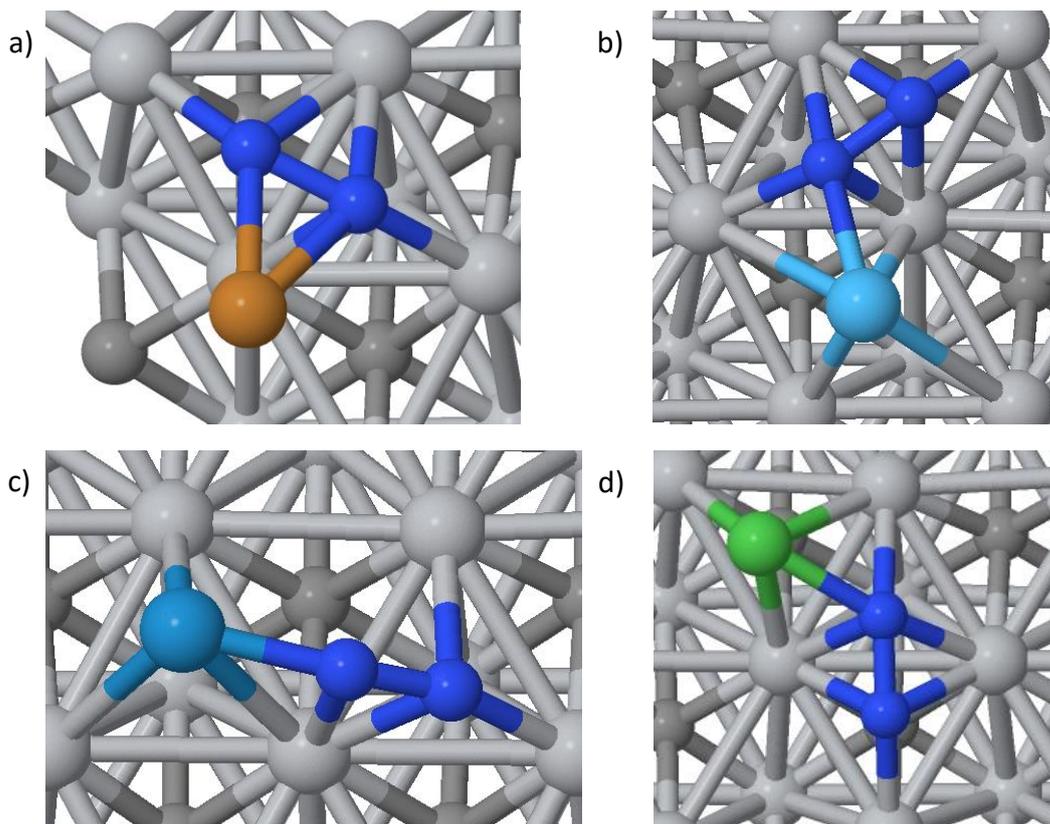


Figura 15. – Diferentes configurações da molécula de N_2 adsorvida em $M@Ti_2C$ [a) $Sc@Ti_2C+N_2$, b) $Hf@Ti_2C+N_2$, c) $W@Ti_2C+N_2$ e d) $Ni@Ti_2C+N_2$]. A azul escuro estão representados os átomos de N e a cinzento a superfície do MXeno (Ti a cinzento claro e C a cinzento escuro). Os átomos dos metais de transição adsorvidos estão representados a cor distinta em cada imagem.

Em $Sc@Ti_2C+N_2$ e $Y@Ti_2C+N_2$, onde a carga foi transferida do metal para a superfície do MXeno, a molécula de N_2 adsorve nos locais H_C-H_{Ti} (à semelhança do que acontece no MXeno Ti_2C puro⁷⁸) e o átomo de metal adsorvido acaba numa posição próxima do topo (T) [Figura 15 a)]. Para todos os outros casos, nos quais a carga é transferida da superfície do Ti_2C para o átomo de metal, a molécula de N_2 também adsorve em H_C-H_{Ti} e o átomo de metal adsorvido permanece/termina numa ponte [Figura 15 b)]. O sistema $Ni@Ti_2C$ tem um comportamento bastante semelhante a este, embora o átomo de Ni termine num sítio assimétrico entre uma ponte e a cavidade sobre o carbono [Figura 15 d)]. O complexo $W@Ti_2C+N_2$ também apresenta um comportamento distinto, onde um dos átomos de N adsorve numa posição H_{Ti} enquanto o outro adsorve num local assimétrico entre as posições ponte e topo [Figura 15 c)]. No sistema $Cu@Ti_2C$, a molécula N_2 não foi capaz de adsorver simultaneamente ligada à superfície do MXeno e ao átomo de Cu, uma vez que foi repelida por este último. Neste

sistema, a molécula de N_2 apenas adsorveu verticalmente por cima do átomo de Cu e não ligada à superfície do Ti_2C . Isto significa que o sistema $Cu@Ti_2C$ não é indicado para o processo de fixação do N_2 . É de notar que o Cu foi o único metal de transição selecionado para o estudo de adsorção de N_2 que foi adsorvido numa posição H_{Ti} . E é de salientar, também, que, para as configurações de maior estabilidade, a molécula de N_2 adsorve sempre horizontalmente, exceto em $W@Ti_2C$.

Tal como no Ti_2C limpo, pode concluir-se que a molécula de N_2 adsorve com mais estabilidade nos locais H_C-H_{Ti} . Mesmo nos casos onde o metal de transição se encontrava adsorvido em H_C , um dos átomos de nitrogénio fez com que o metal de transição se deslocasse para outra posição (ponte, por exemplo), deixando a cavidade vaga para ser ocupada por um N, de modo a formar um sistema mais estável. O único caso em que estes locais de adsorção não foram observados para a molécula de N_2 foi em $W@Ti_2C+N_2$. Nos casos em que o sistema $M@Ti_2C$ tinha uma menor transferência de carga associada (Ti, Zr e Hf) e em que a superfície do MXeno tinha sofrido menos alterações, o metal de transição adsorvido permaneceu no local onde tinha adsorvido originalmente.

O comprimento da ligação N-N determinado para N_2 em fase gasosa foi de 1.12 Å e após adsorção aos sistemas $M@Ti_2C$, o comprimento médio de ligação N-N foi de 1.40 Å, representando um aumento de 25%. Este aumento indica que a molécula de N_2 está quimicamente ativa, pelo que está mais propícia a dissociar. As energias de adsorção de N_2 e as distâncias entre o átomo do metal de transição adsorvido e o átomo de nitrogénio mais próximo podem ser consultadas na tabela abaixo.

Tabela 13. – Energia de adsorção (E_{ads}) das posições mais estáveis do N_2 na superfície dos sistemas $M@Ti_2C$ e respetiva distância entre o átomo do metal de transição adsorvido (A.A.) e o átomo de nitrogénio mais próximo.

Sistema	E_{ads} (eV)	Distância A.A. - N (Å)
Sc@Ti ₂ C+N ₂	-4.04	2.08
Y@Ti ₂ C+N ₂	-3.98	2.25
Ti@Ti ₂ C+N ₂	-4.04	2.02
Zr@Ti ₂ C+N ₂	-4.04	2.15
Hf@Ti ₂ C+N ₂	-4.08	2.10
Fe@Ti ₂ C+N ₂	-3.04	2.00
Ru@Ti ₂ C+N ₂	-2.49	2.14
Os@Ti ₂ C+N ₂	-2.51	2.27
W@Ti ₂ C+N ₂	-3.70	1.86
Co@Ti ₂ C+N ₂	-2.84	1.96
Ni@Ti ₂ C+N ₂	-2.88	2.04
Cu@Ti ₂ C+N ₂	-0.43	1.93

Foi estabelecida uma correlação entre os centros da banda d dos átomos dos metais de transição adsorvidos em Ti_2C (determinados no ponto 3.1.2) e as energias de adsorção de N_2 na superfície dos respetivos sistemas. Aplicando um modelo de regressão linear a estes parâmetros (Figura 16), obteve-se a respetiva reta de regressão linear, a partir da qual foi possível estimar a E_{ads} de N_2 para sistemas $M@Ti_2C$ com outros metais cujo centro da banda d tenha sido determinado na superfície de Ti_2C . As E_{ads} da molécula de N_2 estimadas a partir desta correlação são apresentadas na Tabela 14.

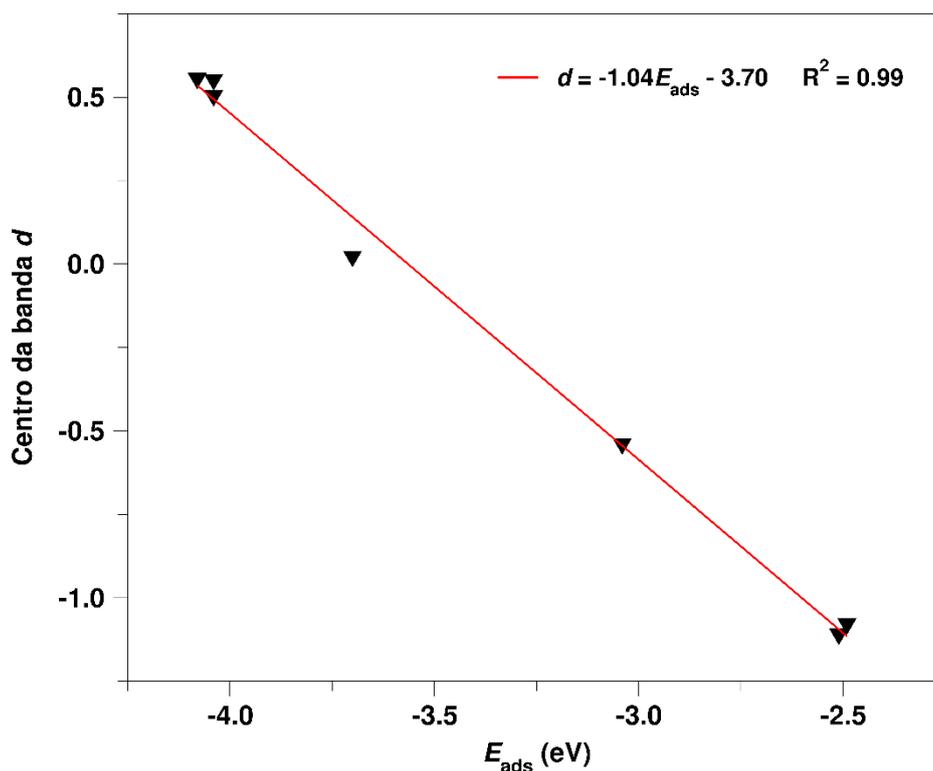


Figura 16. – Correlação entre o centro da banda d dos átomos dos metais de transição adsorvidos em Ti_2C e a E_{ads} de N_2 do respectivo sistema $\text{M@Ti}_2\text{C}$ (Tabela 13), representada pelos triângulos pretos. A linha vermelha representa o modelo de regressão linear aplicado a este conjunto de valores. A respetiva equação e o quadrado do coeficiente de correlação linear estão indicados no canto superior direito do gráfico.

Tabela 14. – Estimativa das energias de adsorção (E_{ads}) de N_2 na superfície dos sistemas $\text{M@Ti}_2\text{C}$ com base na correlação estabelecida com o centro da banda d .

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
-4.22	-4.04	-3.91	-3.63	-3.14	-2.67	-2.23	-1.21
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-4.27	-3.44	-3.64	-3.22	-2.58	-1.89	-1.08	0.62
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-4.28	-3.98	-3.72	-3.26	-2.55	-1.74	-0.90	0.38

A partir das estimativas de energia apresentadas na Tabela 14, é possível assumir que todos os sistemas $\text{M@Ti}_2\text{C}$ são apropriados para a adsorção de N_2 , à exceção dos sistemas com prata (Ag) e com ouro (Au), por possuírem E_{ads} de N_2 positivas (0.62 e 0.38 eV, respetivamente). Devido às E_{ads} de N_2 estimadas para os sistemas $\text{Co@Ti}_2\text{C}$, $\text{Ni@Ti}_2\text{C}$ e $\text{Cu@Ti}_2\text{C}$ serem pouco negativas e à utilização frequente dos respetivos metais em

catalisadores (não só por serem baratos e abundantes, mas por serem muito ativos em algumas reações)⁹⁹⁻¹⁰¹, o cobalto (Co), o níquel (Ni) e o cobre (Cu) foram incluídas no estudo de fixação N₂. Comparando as estimativas destas energias com as E_{ads} obtidas computacionalmente, observam-se diferenças de 0.17 eV para o sistema com Co, 0.65 eV para o sistema com Ni, e 0.78 eV para o sistema com Cu. Embora a E_{ads} de N₂ estimada para o complexo com Co esteja bastante próxima da determinada computacionalmente, o mesmo não se verifica para os outros dois casos, nos quais esta diferença já se torna mais significativa. No caso do Cu@Ti₂C, esta diferença pode ser justificada pelo facto da molécula de N₂ adsorver apenas ligada ao átomo de Cu (e não à superfície).

A Figura 17 ilustra uma comparação entre as energias de adsorção de N₂ obtidas para as posições mais estáveis de cada sistema M@Ti₂C+N₂ e a energia de adsorção de N₂ em Ti₂C limpo (-3.26 eV)⁷⁸. Aqui é possível identificar os casos nos quais a presença do metal adsorvido aparenta ser desfavorável para a adsorção de N₂ – Fe@Ti₂C+N₂, Ru@Ti₂C+N₂, Os@Ti₂C+N₂, Co@Ti₂C+N₂, Ni@Ti₂C+N₂, e Cu@Ti₂C+N₂. Estes casos são identificáveis por possuírem uma energia de adsorção menos negativa (associada a uma menor estabilidade) que Ti₂C+N₂. Embora a estabilidade destes sistemas seja inferior à de Ti₂C+N₂, as E_{ads} são suficientemente fortes para possibilitar uma boa adsorção da molécula de N₂, mas não demasiado fortes ao ponto de impedir a regeneração do catalisador após a fixação do nitrogénio.

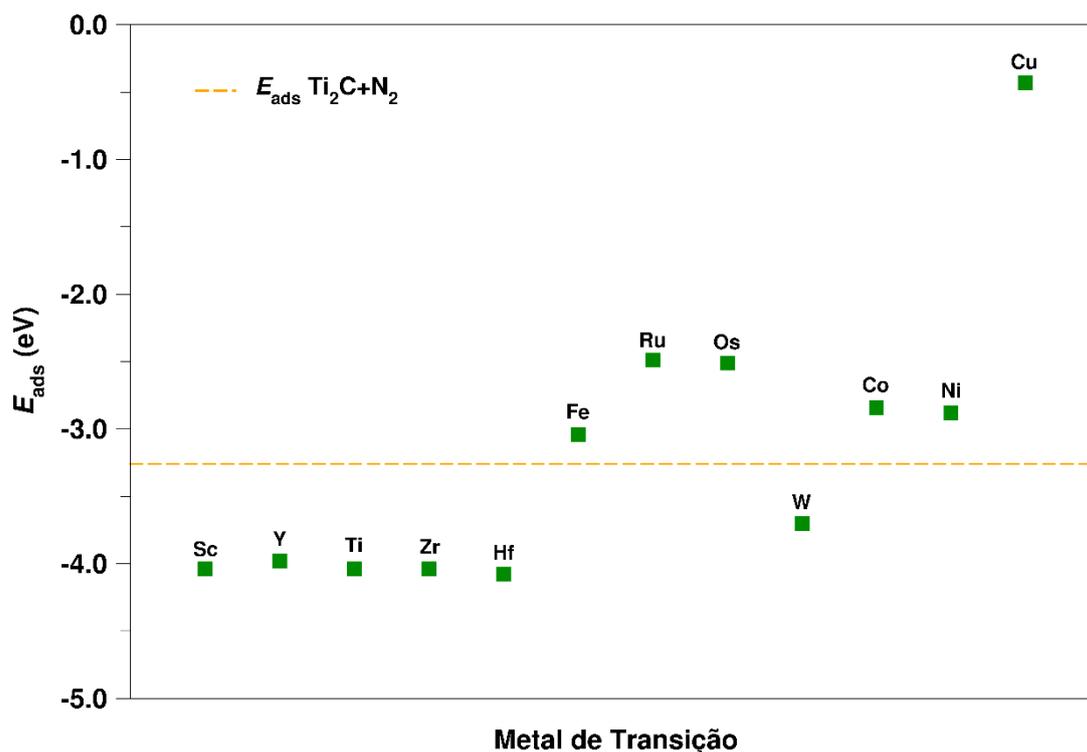


Figura 17. – Comparação das energias de adsorção (E_{ads}) do N_2 nos sistemas $M@Ti_2C$ selecionados (quadrados verdes) com a energia de adsorção do N_2 em Ti_2C limpo (linha a tracejado laranja).

3.2.2. Adsorção de N_2 em $M@Ti_2CO_2$

Para dar início ao estudo da adsorção de uma molécula de N_2 nas superfícies dos sistemas $M@Ti_2CO_2$, começou por se determinar a E_{ads} de N_2 na superfície de Ti_2CO_2 . No entanto, em todas as nove posições testadas para forçar esta adsorção, a molécula de N_2 foi repelida da superfície, o que prova a necessidade da formação de um SAC com Ti_2CO_2 para que a molécula de N_2 possa adsorver na superfície deste MXeno. Com base neste resultado, é expectável que, caso a molécula de N_2 adsorva no sistema $M@Ti_2CO_2$, o fará ligando-se apenas ao átomo do metal de transição adsorvido.

Os resultados obtidos nesta fase foram de acordo com o esperado. No sistema $Zn@Ti_2CO_2$, a molécula de N_2 foi repelida da superfície em todas as posições testadas para a adsorção da mesma neste SAC, devido à grande distancia de adsorção do zinco na superfície do Ti_2CO_2 . Em todos os outros sistemas considerados, a molécula de N_2 foi incapaz de adsorver ligada simultaneamente ao átomo do metal de transição adsorvido e à superfície do MXeno. Para todos estes casos, a molécula de N_2 adsorveu apenas

ligada ao átomo do metal de transição adsorvido, na maioria dos quais esta se encontrava disposta vertical ou diagonalmente, com apenas um dos átomos de N ligado ao átomo do metal de transição adsorvido. Em duas das posições testadas para o sistema Nb@Ti₂CO₂, a molécula de N₂ encontrava-se disposta horizontalmente, com os dois átomos de N ligados ao átomo do metal de transição adsorvido, o que possibilitaria o estudo da sua dissociação. No entanto, este sistema apresentou sempre maior estabilidade quando o N₂ adsorveu diagonalmente.

Tabela 15. – Locais de adsorção dos átomos dos metais de transição, em Ti₂CO₂, antes e depois da presença de N₂. Notação dos locais de adsorção equivalente à da Figura 5, e casos onde N₂ não adsorveu representados por um traço.

Metal	Local de adsorção	Local de adsorção com N₂
Ni	H _C	H _C
Cu	H _C	B _{Ti}
Zn	H _C	-
Nb	H _C	H _C
Pd	H _{Ti}	H _{Ti} /T
Ag	H _C	H _C
Au	T	T

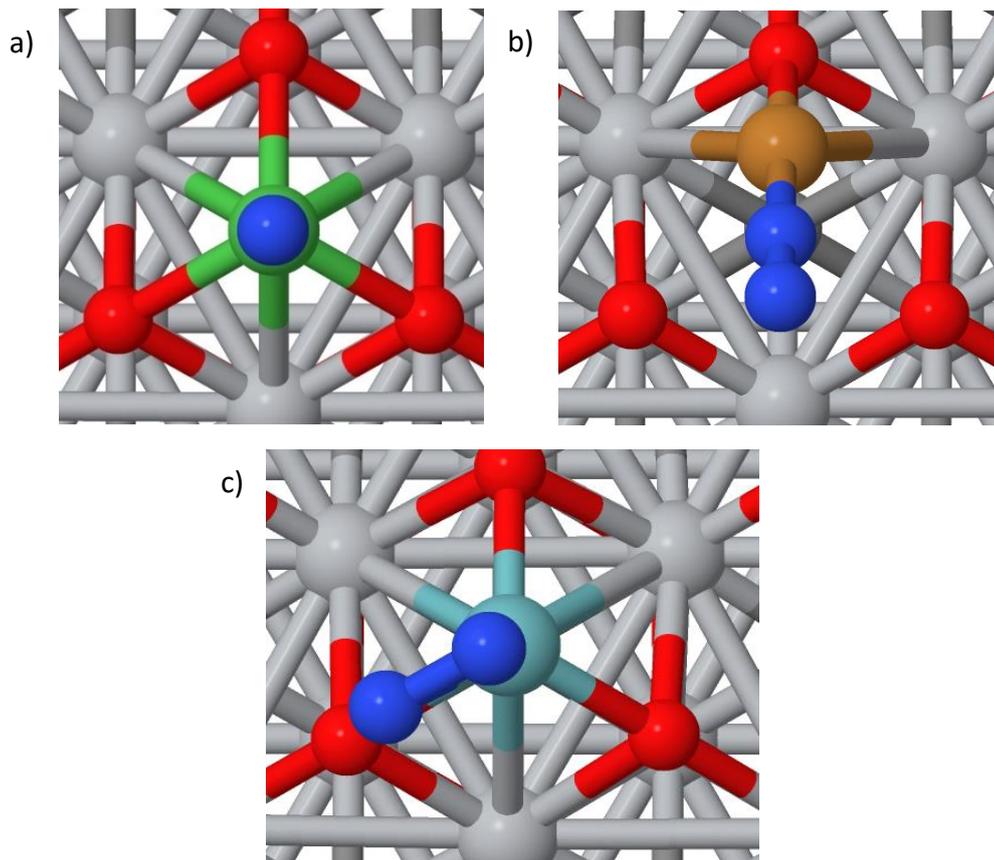


Figura 18. – Diferentes configurações da molécula de N_2 adsorvida em $M@Ti_2CO_2$ [a) adsorção vertical – $Ni@Ti_2CO_2+N_2$, b) adsorção diagonal – $Cu@Ti_2CO_2+N_2$ e c) adsorção horizontal – posição metastável de $Nb@Ti_2CO_2+N_2$]. Esquema de cores semelhante à Figura 15.

Tabela 16. – Energia de adsorção (E_{ads}) das posições mais estáveis do N_2 na superfície dos sistemas $M@Ti_2CO_2$ e respetiva distância entre o átomo do metal de transição adsorvido (A.A.) e o átomo de nitrogénio mais próximo. Energias apresentadas a itálico correspondem aos casos onde o N_2 adsorveu diagonalmente, enquanto as restantes correspondem aos casos onde o N_2 adsorveu verticalmente.

Sistema	E_{ads} (eV)	Distância A.A. - N (Å)
$Ni@Ti_2CO_2+N_2$	-1.07	1.81
$Cu@Ti_2CO_2+N_2$	<i>-1.06</i>	1.78
$Zn@Ti_2CO_2+N_2$	-	-
$Nb@Ti_2CO_2+N_2$	<i>-0.81</i>	2.19
$Pd@Ti_2CO_2+N_2$	-1.08	1.93
$Ag@Ti_2CO_2+N_2$	-0.53	2.13
$Au@Ti_2CO_2+N_2$	-1.30	1.94

No sistema $\text{Cu@Ti}_2\text{CO}_2$, aquando da adsorção de N_2 , o átomo de cobre passou da cavidade sobre o carbono para uma ponte entre os átomos de titânio. No sistema $\text{Pd@Ti}_2\text{CO}_2$, aquando da adsorção de N_2 , o átomo de paládio passou da cavidade sobre titânio para uma posição assimétrica entre essa mesma cavidade e o topo (HTi/T). Todas as energias de adsorção de N_2 obtidas para os SACs de Ti_2CO_2 são suficientemente fortes para manter a molécula de N_2 na superfície do SAC, mas não demasiado fortes que impeçam a sua separação da mesma, pelo que estes valores seriam favoráveis ao processo de fixação do nitrogénio.

Uma vez que as posições mais estáveis nas quais a molécula de N_2 se dispõe após a sua adsorção à superfície dos sistemas $\text{M@Ti}_2\text{CO}_2$ não permitem a sua dissociação sem perder um dos átomos de nitrogénio para o meio envolvente, o estudo das barreiras de dissociação do N_2 em Ti_2CO_2 não teve seguimento.

3.3. Determinação das barreiras de dissociação do N_2

Após o estudo da adsorção de N_2 nos sistemas $\text{M@Ti}_2\text{C}$, procedeu-se à determinação do ponto de sela da superfície potencial associada à dissociação de N_2 para cada sistema $\text{M@Ti}_2\text{C}+\text{N}_2$ mencionado no último ponto. Isto, para permitir o cálculo da barreira de dissociação do N_2 em cada sistema e fazer uma análise completa do comportamento da molécula de N_2 na superfície de Ti_2C dopada com metais de transição. Nos casos do $\text{Ru@Ti}_2\text{C}+\text{N}_2$ e do $\text{Os@Ti}_2\text{C}+\text{N}_2$, foram usadas as configurações nas quais o N_2 adsorveu ligado ao metal em questão, mesmo não sendo estas as mais estáveis, visto que a dissociação de N_2 longe do átomo do metal de transição adsorvido já foi estudada⁷⁸. No caso do $\text{Cu@Ti}_2\text{C}+\text{N}_2$, não foi possível realizar este passo, uma vez que a molécula de N_2 se encontrava adsorvida verticalmente ao átomo de cobre, com uma ligação N-N de comprimento igual ao da molécula em fase gasosa (não ativada), tornando a sua dissociação muito pouco provável.

De seguida, os respetivos modos de vibração foram determinados, permitindo a confirmação das conformações obtidas como pontos de sela e, por fim, as energias de adsorção, barreiras de dissociação e energias de reação foram calculadas e corrigidas com a energia do ponto zero (ZPE). Estes resultados encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 17. – Energias de adsorção, barreiras de dissociação e energias de reação corrigidas de cada sistema M@Ti₂C+N₂.

	Energia de Adsorção (eV)	Barreira de Dissociação (eV)	Energia de Reação (eV)
Sc@Ti ₂ C+N ₂	-4.01	0.21	-3.08
Y@Ti ₂ C+N ₂	-3.96	0.27	-2.45
Ti@Ti ₂ C+N ₂	-4.01	0.37	-2.22
Zr@Ti ₂ C+N ₂	-4.01	0.39	-2.18
Hf@Ti ₂ C+N ₂	-4.05	0.34	-2.28
Fe@Ti ₂ C+N ₂	-3.00	0.54	-1.51
Ru@Ti ₂ C+N ₂	-2.46	0.53	-2.13
Os@Ti ₂ C+N ₂	-2.47	0.63	-1.49
W@Ti ₂ C+N ₂	-3.51	0.18	-2.59
Co@Ti ₂ C+N ₂	-2.81	0.51	-1.78
Ni@Ti ₂ C+N ₂	-2.85	0.73	-1.60

No que diz respeito às energias de adsorção corrigidas, os valores permanecem muito semelhantes, uma vez que todas as ZPE's determinadas estavam compreendidas entre 0.13 – 0.19 eV. Em todos os sistemas M@Ti₂C+N₂, a energia de reação é negativa, o que permite concluir que a dissociação do N₂ numa superfície dopada de Ti₂C é um processo exotérmico.

Todos os sistemas M@Ti₂C+N₂ onde o metal foi inicialmente adsorvido na posição de ponte apresentam barreiras de dissociação abaixo de 0.5 eV. Os restantes sistemas, onde o metal foi inicialmente adsorvido na cavidade sobre o carbono, apresentam E_{barr} superior (> 0.5 eV). W@Ti₂C+N₂ é uma exceção. No entanto, este resultado é, de certa forma esperado, tendo em conta a facilidade de dissociação do N₂ por parte dos MXenos W₂C e W₂N.⁷⁸

Os sistemas com E_{barr} superior a 0.5 eV são aqueles nos quais a energia de adsorção de N₂ foi menos negativa que a energia de adsorção de Ti₂C+N₂, *i.e.*, são os casos em que a presença do metal adsorvido tornou a adsorção de N₂ menos favorável.

Todas as barreiras de dissociação obtidas foram inferiores à E_{barr} em Ti₂C+N₂ (0.98 eV)⁷⁸, o que indica que a presença de um metal de transição adsorvido na superfície do Ti₂C reduz, efetivamente, a barreira de dissociação de N₂.

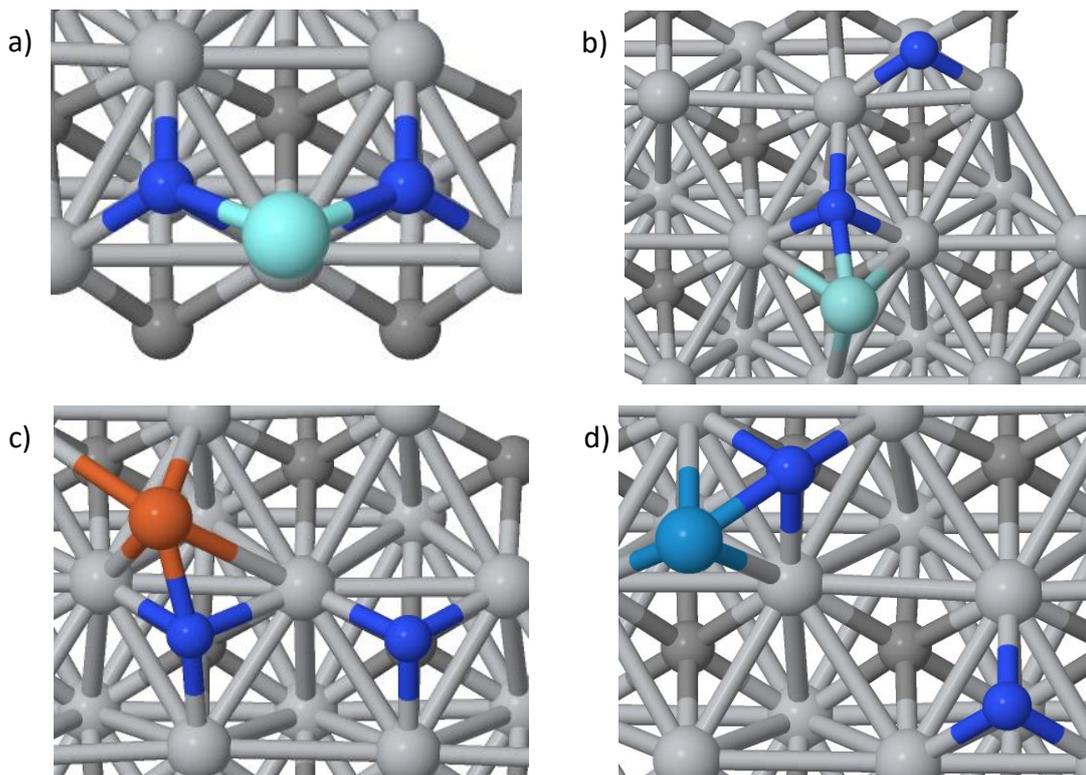


Figura 19. – Locais de adsorção dos átomos de nitrogénio, após a dissociação de N_2 (a. $Y@Ti_2C+N_2$, b. $Zr@Ti_2C+N_2$, c. $Fe@Ti_2C+N_2$ e d. $W@Ti_2C+N_2$). Esquema de cores semelhante à Figura 15.

Após a dissociação da molécula de N_2 , observa-se que um dos átomos de nitrogénio fica sempre ligado ao átomo do metal de transição adsorvido. Na maioria dos casos, os átomos de N ficam adsorvidos em cavidades sobre o titânio (H_{Ti}), o que pode ser observado nas Figuras 19 a) e 19 b). A diferença de posição entre as duas depende simplesmente da configuração da molécula de N_2 após a sua adsorção ao Ti_2C dopado (Figura 15). Esta seria a posição de adsorção esperada para os átomos de N, visto que a cavidade sobre o titânio é a posição mais estável de um átomo de N isolado na superfície de Ti_2C .⁷⁸

Em alguns casos ($Fe@Ti_2C+N_2$ e $Os@Ti_2C+N_2$), ambos os átomos de nitrogénio ficam em locais H_C [Figura 19 c)] e no caso de $W@Ti_2C+N_2$, um átomo de nitrogénio fica num H_{Ti} enquanto o outro fica num H_C [Figura 19 d)]. Em ambos Ru e Os, nenhum átomo de nitrogénio permaneceu ligado ao metal adsorvido, uma vez que os átomos de nitrogénio tendem a ser repelidos destes metais na superfície do Ti_2C , como foi visto anteriormente.

4. Conclusões

Neste trabalho, foi investigado o comportamento de adsorção de metais de transição na superfície de Ti_2C e Ti_2CO_2 , assim como a adsorção e dissociação da molécula de N_2 na superfície dos SACs resultantes.

Foi possível constatar que a presença de átomos de oxigénio no Ti_2CO_2 faz com que a maioria dos átomos dos metais de transição adsorva numa cavidade sobre o carbono, enquanto no Ti_2C surge um padrão comportamental no local de adsorção preferido, que depende do número de eletrões presentes no subnível d de valência de cada metal de transição.

Os valores de E_{ads} calculados são todos negativos, pelo que se conclui que o processo de adsorção de átomos isolados de metais de transição em ambos os MXenos analisados é exotérmico. Os seus valores absolutos são bastante elevados, tanto em Ti_2C como em Ti_2CO_2 , o que implica uma forte interação entre os átomos de metais de transição e a superfície destes MXenos. Os valores de E_{ads} são da mesma ordem de grandeza em ambas as superfícies, o que significa que a terminação de oxigénio não afeta significativamente a força de adsorção dos átomos dos metais de transição.

No que toca à transferência de carga, a presença de uma camada de oxigénio faz uma diferença considerável, devido à eletronegatividade deste elemento. Em Ti_2CO_2 , todos os valores de transferência de carga são positivos, implicando que os eletrões são transferidos do átomo adsorvido para a superfície do MXeno, enquanto que em Ti_2C , os únicos metais de transição nos quais isto aconteceu foram Sc, Y, La e Lu. Todos os outros átomos dos metais de transição em Ti_2C são carregados negativamente após a sua adsorção. Em Ti_2CO_2 , as E_{ads} mais negativas são acompanhadas por transferências de carga mais elevadas.

Com base nas E_{ads} de N_2 obtidas na superfície de Ti_2C , verificou-se que, para a maioria dos casos, a presença do metal adsorvido proporcionava uma adsorção mais estável da molécula de N_2 à superfície do MXeno, *i.e.*, a molécula de N_2 prefere adsorver perto do átomo do metal de transição adsorvido em vez de adsorver longe, como aconteceria no Ti_2C limpo. Os casos onde isto não se verificou foram $Fe@Ti_2C+N_2$

$\text{Ru@Ti}_2\text{C+N}_2$, $\text{Os@Ti}_2\text{C+N}_2$, $\text{Co@Ti}_2\text{C+N}_2$ e $\text{Ni@Ti}_2\text{C+N}_2$, onde a estabilidade do sistema $\text{M@Ti}_2\text{C+N}_2$ é inferior a $\text{Ti}_2\text{C+N}_2$, o que não significa que o mesmo seja desadequado para o processo de fixação do N_2 . A energia da reação obtida foi sempre negativa, pelo que se conclui que a dissociação do N_2 numa superfície dopada de Ti_2C é, também, um processo exotérmico. Já em Ti_2CO_2 , observou-se que a presença de um átomo de um metal de transição adsorvido à sua superfície é decisiva para a adsorção de N_2 . As E_{ads} de N_2 obtidas nos SACs deste MXeno são indicadoras de boa adsorção (não demasiado forte), mas as posições nas quais a molécula de N_2 adsorve com maior estabilidade, não permitem aproveitamento na fixação do nitrogénio.

Em $\text{M@Ti}_2\text{C}$, uma vez que todas as barreiras de dissociação de N_2 obtidas foram inferiores à barreira de dissociação para $\text{Ti}_2\text{C+N}_2$ (0.98 eV), pode concluir-se que a presença de um metal de transição adsorvido na superfície do Ti_2C reduz, efetivamente, a barreira de dissociação de N_2 , *i.e.*, um SAC de Ti_2C é melhor catalisador que o Ti_2C limpo.

5. Referências

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. v.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. v.; Grigorieva, I. v.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (2) Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials* **2011**, *23* (37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- (3) Gogotsi, Y.; Anasori, B. The Rise of MXenes. *ACS Nano* **2019**, *13* (8), 8491–8494. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>.
- (4) Ronchi, R. M.; Arantes, J. T.; Santos, S. F. Synthesis, Structure, Properties and Applications of MXenes: Current Status and Perspectives. *Ceramics International* **2019**, *45* (15), 18167–18188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.114>.
- (5) Salim, O.; Mahmoud, K. A.; Pant, K. K.; Joshi, R. K. Introduction to MXenes: Synthesis and Characteristics. *Materials Today Chemistry* **2019**, *14*, 100191. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.010>.
- (6) Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nature Reviews Materials* **2017**, *2* (2), 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- (7) Deysher, G.; Shuck, C. E.; Hantanasirisakul, K.; Frey, N. C.; Foucher, A. C.; Maleski, K.; Sarycheva, A.; Shenoy, V. B.; Stach, E. A.; Anasori, B.; Gogotsi, Y. Synthesis of Mo_4VAIC_4 MAX Phase and Two-Dimensional Mo_4VC_4 MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 204–217. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07708>.
- (8) Magnuson, M.; Mattesini, M. Chemical Bonding and Electronic-Structure in MAX Phases as Viewed by X-Ray Spectroscopy and Density Functional Theory. *Thin Solid Films* **2017**, *621*, 108–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>.
- (9) Naguib, M.; Mashtalir, O.; Carle, J.; Presser, V.; Lu, J.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- (10) Li, Z.; Wang, L.; Sun, D.; Zhang, Y.; Liu, B.; Hu, Q.; Zhou, A. Synthesis and Thermal Stability of Two-Dimensional Carbide MXene Ti_3C_2 . *Materials Science and Engineering: B* **2015**, *191*, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.10.009>.
- (11) Urbankowski, P.; Anasori, B.; Hantanasirisakul, K.; Yang, L.; Zhang, L.; Haines, B.; May, S. J.; Billinge, S. J. L.; Gogotsi, Y. 2D Molybdenum and Vanadium Nitrides Synthesized by Ammoniation of 2D Transition Metal Carbides (MXenes). *Nanoscale* **2017**, *9* (45), 17722–17730. <https://doi.org/10.1039/C7NR06721F>.
- (12) Gao, L.; Li, C.; Huang, W.; Mei, S.; Lin, H.; Ou, Q.; Zhang, Y.; Guo, J.; Zhang, F.; Xu, S.; Zhang, H. MXene/Polymer Membranes: Synthesis, Properties, and Emerging Applications. *Chemistry of Materials* **2020**, *32* (5), 1703–1747. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04408>.

- (13) Meshkian, R.; Näslund, L.-Å.; Halim, J.; Lu, J.; Barsoum, M. W.; Rosen, J. Synthesis of Two-Dimensional Molybdenum Carbide, Mo₂C, from the Gallium Based Atomic Laminate Mo₂Ga₂C. *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.003>.
- (14) Halim, J.; Kota, S.; Lukatskaya, M. R.; Naguib, M.; Zhao, M.-Q.; Moon, E. J.; Pitock, J.; Nanda, J.; May, S. J.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene). *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (18), 3118–3127. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505328>.
- (15) Zhou, J.; Zha, X.; Chen, F. Y.; Ye, Q.; Eklund, P.; Du, S.; Huang, Q. A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (16), 5008–5013. <https://doi.org/10.1002/anie.201510432>.
- (16) Adibah, N. A.; Azella, S. N.; Shukur, M. F. A. Synthesis of Ti₃C₂ MXene through In Situ HF and Direct HF Etching Procedures as Electrolyte Fillers in Dye-Sensitized Solar Cell. *Materials Science Forum* **2021**, *1023*, 15–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1023.15>.
- (17) Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Advanced Materials* **2014**, *26* (7), 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- (18) Sharma, G.; Naguib, M.; Feng, D.; Gogotsi, Y.; Navrotsky, A. Calorimetric Determination of Thermodynamic Stability of MAX and MXene Phases. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (49), 28131–28137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10241>.
- (19) VahidMohammadi, A.; Rosen, J.; Gogotsi, Y. The World of Two-Dimensional Carbides and Nitrides (MXenes). *Science (1979)* **2021**, *372* (6547). <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>.
- (20) Overbury, S. H.; Kolesnikov, A. I.; Brown, G. M.; Zhang, Z.; Nair, G. S.; Sacci, R. L.; Lotfi, R.; van Duin, A. C. T.; Naguib, M. Complexity of Intercalation in MXenes: Destabilization of Urea by Two-Dimensional Titanium Carbide. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (32), 10305–10314. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05913>.
- (21) Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Dall’Agnese, Y.; Heon, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides. *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
- (22) Mashtalir, O.; Lukatskaya, M. R.; Zhao, M.-Q.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Amine-Assisted Delamination of Nb₂C MXene for Li-Ion Energy Storage Devices. *Advanced Materials* **2015**, *27* (23), 3501–3506. <https://doi.org/10.1002/adma.201500604>.
- (23) Naguib, M.; Unocic, R. R.; Armstrong, B. L.; Nanda, J. Large-Scale Delamination of Multi-Layers Transition Metal Carbides and Carbonitrides “MXenes.” *Dalton Transactions* **2015**, *44* (20), 9353–9358. <https://doi.org/10.1039/C5DT01247C>.
- (24) Alhabeab, M.; Maleski, K.; Mathis, T. S.; Sarycheva, A.; Hatter, C. B.; Uzun, S.; Levitt, A.; Gogotsi, Y. Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene). *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (19), 5444–5448. <https://doi.org/10.1002/anie.201802232>.

- (25) Feng, A.; Yu, Y.; Jiang, F.; Wang, Y.; Mi, L.; Yu, Y.; Song, L. Fabrication and Thermal Stability of NH₄HF₂-Etched Ti₃C₂ MXene. *Ceramics International* **2017**, *43* (8), 6322–6328. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.039>.
- (26) Du, F.; Tang, H.; Pan, L.; Zhang, T.; Lu, H.; Xiong, J.; Yang, J.; Zhang, C. (John). Environmental Friendly Scalable Production of Colloidal 2D Titanium Carbonitride MXene with Minimized Nanosheets Restacking for Excellent Cycle Life Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *235*, 690–699. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.153>.
- (27) Ghidui, M.; Lukatskaya, M. R.; Zhao, M.-Q.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘Clay’ with High Volumetric Capacitance. *Nature* **2014**, *516* (7529), 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- (28) Ghidui, M.; Lukatskaya, M. R.; Zhao, M.-Q.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘Clay’ with High Volumetric Capacitance. *Nature* **2014**, *516* (7529), 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- (29) Urbankowski, P.; Anasori, B.; Makaryan, T.; Er, D.; Kota, S.; Walsh, P. L.; Zhao, M.; Shenoy, V. B.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Synthesis of Two-Dimensional Titanium Nitride Ti₄N₃ (MXene). *Nanoscale* **2016**, *8* (22), 11385–11391. <https://doi.org/10.1039/C6NR02253G>.
- (30) Gouveia, J. D.; Viñes, F.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. MXenes Atomic Layer Stacking Phase Transitions and Their Chemical Activity Consequences. *Physical Review Materials* **2020**, *4* (5), 054003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.054003>.
- (31) Anasori, B.; Xie, Y.; Beidaghi, M.; Lu, J.; Hosler, B. C.; Hultman, L.; Kent, P. R. C.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes). *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9507–9516. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591>.
- (32) Persson, I.; el Ghazaly, A.; Tao, Q.; Halim, J.; Kota, S.; Darakchieva, V.; Palisaitis, J.; Barsoum, M. W.; Rosen, J.; Persson, P. O. Å. Tailoring Structure, Composition, and Energy Storage Properties of MXenes from Selective Etching of In-Plane, Chemically Ordered MAX Phases. *Small* **2018**, *14* (17), 1703676. <https://doi.org/10.1002/smll.201703676>.
- (33) Li, L. Lattice Dynamics and Electronic Structures of Ti₃C₂O₂ and Mo₂TiC₂O₂ (MXenes): The Effect of Mo Substitution. *Computational Materials Science* **2016**, *124*, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.07.008>.
- (34) Khazaei, M.; Ranjbar, A.; Arai, M.; Yunoki, S. Topological Insulators in the Ordered Double Transition Metals M²M^{''}C₂ MXenes (M² = Mo, W; M^{''} = Ti, Zr, Hf). *Physical Review B* **2016**, *94* (12), 125152. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125152>.
- (35) Magne, D.; Mauchamp, V.; Célérier, S.; Chartier, P.; Cabioch, T. Spectroscopic Evidence in the Visible-Ultraviolet Energy Range of Surface Functionalization Sites in the Multilayer Ti₃C₂ MXene. *Physical Review B* **2015**, *91* (20), 201409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.201409>.
- (36) Mozafari, M.; Soroush, M. Surface Functionalization of MXenes. *Materials Advances* **2021**, *2* (22), 7277–7307. <https://doi.org/10.1039/D1MA00625H>.

- (37) Shahzad, F.; Iqbal, A.; Kim, H.; Koo, C. M. 2D Transition Metal Carbides (MXenes): Applications as an Electrically Conducting Material. *Advanced Materials* **2020**, *32* (51), 2002159. <https://doi.org/10.1002/adma.202002159>.
- (38) Tang, X.; Guo, X.; Wu, W.; Wang, G. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) as High-Performance Electrode Materials for Lithium-Based Batteries. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (33), 1801897. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801897>.
- (39) Ibrahim, Y.; Mohamed, A.; Abdelgawad, A. M.; Eid, K.; Abdullah, A. M.; Elzatahry, A. The Recent Advances in the Mechanical Properties of Self-Standing Two-Dimensional MXene-Based Nanostructures: Deep Insights into the Supercapacitor. *Nanomaterials* **2020**, *10* (10), 1916. <https://doi.org/10.3390/nano10101916>.
- (40) Zhang, N.; Hong, Y.; Yazdanparast, S.; Asle Zaeem, M. Superior Structural, Elastic and Electronic Properties of 2D Titanium Nitride MXenes over Carbide MXenes: A Comprehensive First Principles Study. *2D Materials* **2018**, *5* (4), 045004. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfb3>.
- (41) Zha, X.-H.; Luo, K.; Li, Q.; Huang, Q.; He, J.; Wen, X.; Du, S. Role of the Surface Effect on the Structural, Electronic and Mechanical Properties of the Carbide MXenes. *EPL (Europhysics Letters)* **2015**, *111* (2), 26007. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/111/26007>.
- (42) Berdiyrov, G. R. Optical Properties of Functionalized $Ti_3C_2T_2$ (T = F, O, OH) MXene: First-Principles Calculations. *AIP Advances* **2016**, *6* (5), 055105. <https://doi.org/10.1063/1.4948799>.
- (43) Azofra, L. M.; Li, N.; MacFarlane, D. R.; Sun, C. Promising Prospects for 2D d^2-d^4 M_3C_2 Transition Metal Carbides (MXenes) in N_2 Capture and Conversion into Ammonia. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (8), 2545–2549. <https://doi.org/10.1039/C6EE01800A>.
- (44) Chen, Y.-H.; Qi, M.-Y.; Li, Y.-H.; Tang, Z.-R.; Wang, T.; Gong, J.; Xu, Y.-J. Activating Two-Dimensional $Ti_3C_2T_x$ -MXene with Single-Atom Cobalt for Efficient CO_2 Photoreduction. *Cell Reports Physical Science* **2021**, *2* (3), 100371. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100371>.
- (45) Gouveia, J. D.; Morales-García, Á.; Viñes, F.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. MXenes as Promising Catalysts for Water Dissociation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *260*, 118191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118191>.
- (46) Morales-García, Á.; Calle-Vallejo, F.; Illas, F. MXenes: New Horizons in Catalysis. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (22), 13487–13503. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03106>.
- (47) Cui, Y.; Cao, Z.; Zhang, Y.; Chen, H.; Gu, J.; Du, Z.; Shi, Y.; Li, B.; Yang, S. Single-Atom Sites on MXenes for Energy Conversion and Storage. *Small Science* **2021**, *1* (6), 2100017. <https://doi.org/10.1002/smssc.202100017>.
- (48) Pang, J.; Mendes, R. G.; Bachmatiuk, A.; Zhao, L.; Ta, H. Q.; Gemming, T.; Liu, H.; Liu, Z.; Rummeli, M. H. Applications of 2D MXenes in Energy Conversion and Storage Systems. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (1), 72–133. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>.
- (49) Lukatskaya, M. R.; Kota, S.; Lin, Z.; Zhao, M.-Q.; Shpigel, N.; Levi, M. D.; Halim, J.; Taberna, P.-L.; Barsoum, M. W.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Ultra-High-Rate Pseudocapacitive Energy

- Storage in Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *Nature Energy* **2017**, *2* (8), 17105. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>.
- (50) Gouveia, J. D.; Novell-Leruth, G.; Reis, P. M. L. S.; Viñes, F.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. First-Principles Calculations on the Adsorption Behavior of Amino Acids on a Titanium Carbide MXene. *ACS Applied Bio Materials* **2020**, *3* (9), 5913–5921. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00621>.
- (51) Gouveia, J. D.; Novell-Leruth, G.; Viñes, F.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. The Ti₂CO₂ MXene as a Nucleobase 2D Sensor: A First-Principles Study. *Applied Surface Science* **2021**, *544*, 148946. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.148946>.
- (52) Shevchuk, K.; Sarycheva, A.; Gogotsi, Y. Evaluation of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides and Carbonitrides (MXenes) for SERS Substrates. *MRS Bulletin* **2022**. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00276-8>.
- (53) Meng, F.; Seredych, M.; Chen, C.; Gura, V.; Mikhalovsky, S.; Sandeman, S.; Ingavle, G.; Ozulumba, T.; Miao, L.; Anasori, B.; Gogotsi, Y. MXene Sorbents for Removal of Urea from Dialysate: A Step toward the Wearable Artificial Kidney. *ACS Nano* **2018**, *12* (10), 10518–10528. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06494>.
- (54) Zamhuri, A.; Lim, G. P.; Ma, N. L.; Tee, K. S.; Soon, C. F. MXene in the Lens of Biomedical Engineering: Synthesis, Applications and Future Outlook. *BioMedical Engineering OnLine* **2021**, *20* (1), 33. <https://doi.org/10.1186/s12938-021-00873-9>.
- (55) Cheng, L.; Wang, X.; Gong, F.; Liu, T.; Liu, Z. 2D Nanomaterials for Cancer Theranostic Applications. *Advanced Materials* **2020**, *32* (13), 1902333. <https://doi.org/10.1002/adma.201902333>.
- (56) Li, Z.; Zhang, H.; Han, J.; Chen, Y.; Lin, H.; Yang, T. Surface Nanopore Engineering of 2D MXenes for Targeted and Synergistic Multitherapies of Hepatocellular Carcinoma. *Advanced Materials* **2018**, *30* (25), 1706981. <https://doi.org/10.1002/adma.201706981>.
- (57) Sarycheva, A.; Polemi, A.; Liu, Y.; Dandekar, K.; Anasori, B.; Gogotsi, Y. 2D Titanium Carbide (MXene) for Wireless Communication. *Science Advances* **2018**, *4* (9). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau0920>.
- (58) Hu, Y.; Pang, S.; Li, J.; Jiang, J.; Papageorgiou, D. G. Enhanced Interfacial Properties of Hierarchical MXene/CF Composites via Low Content Electrophoretic Deposition. *Composites Part B: Engineering* **2022**, *237*, 109871. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109871>.
- (59) Al-Hamadani, Y. A. J.; Jun, B.-M.; Yoon, M.; Taheri-Qazvini, N.; Snyder, S. A.; Jang, M.; Heo, J.; Yoon, Y. Applications of MXene-Based Membranes in Water Purification: A Review. *Chemosphere* **2020**, *254*, 126821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126821>.
- (60) Marian, M.; Tremmel, S.; Wartzack, S.; Song, G.; Wang, B.; Yu, J.; Rosenkranz, A. Mxene Nanosheets as an Emerging Solid Lubricant for Machine Elements – Towards Increased Energy Efficiency and Service Life. *Applied Surface Science* **2020**, *523*, 146503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146503>.

- (61) Zubair, M.; Ul Hassan, M. M.; Mehran, M. T.; Baig, M. M.; Hussain, S.; Shahzad, F. 2D MXenes and Their Heterostructures for HER, OER and Overall Water Splitting: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (5), 2794–2818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.248>.
- (62) Johnson, D.; Hunter, B.; Christie, J.; King, C.; Kelley, E.; Djire, A. Ti₂N Nitride MXene Evokes the Mars-van Krevelen Mechanism to Achieve High Selectivity for Nitrogen Reduction Reaction. *Scientific Reports* **2022**, *12* (1), 657. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04640-7>.
- (63) Zhao, D.; Chen, Z.; Yang, W.; Liu, S.; Zhang, X.; Yu, Y.; Cheong, W.-C.; Zheng, L.; Ren, F.; Ying, G.; Cao, X.; Wang, D.; Peng, Q.; Wang, G.; Chen, C. MXene (Ti₃C₂) Vacancy-Confined Single-Atom Catalyst for Efficient Functionalization of CO₂. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (9), 4086–4093. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13579>.
- (64) Handoko, A. D.; Chen, H.; Lum, Y.; Zhang, Q.; Anasori, B.; Seh, Z. W. Two-Dimensional Titanium and Molybdenum Carbide MXenes as Electrocatalysts for CO₂ Reduction. *iScience* **2020**, *23* (6), 101181. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101181>.
- (65) Huang, B.; Li, N.; Ong, W.-J.; Zhou, N. Single Atom-Supported MXene: How Single-Atomic-Site Catalysts Tune the High Activity and Selectivity of Electrochemical Nitrogen Fixation. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (48), 27620–27631. <https://doi.org/10.1039/C9TA09776G>.
- (66) Morales-Salvador, R.; Gouveia, J. D.; Morales-García, Á.; Viñes, F.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. Carbon Capture and Usage by MXenes. *ACS Catalysis* **2021**, *11* (17), 11248–11255. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02663>.
- (67) Naguib, M.; Saito, T.; Lai, S.; Rager, M. S.; Aytug, T.; Parans Paranthaman, M.; Zhao, M.-Q.; Gogotsi, Y. Ti₃C₂T_x (MXene)–Polyacrylamide Nanocomposite Films. *RSC Advances* **2016**, *6* (76), 72069–72073. <https://doi.org/10.1039/C6RA10384G>.
- (68) Mayerberger, E. A.; Urbanek, O.; McDaniel, R. M.; Street, R. M.; Barsoum, M. W.; Schauer, C. L. Preparation and Characterization of Polymer-Ti₃C₂T_x (MXene) Composite Nanofibers Produced via Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (37), 45295. <https://doi.org/10.1002/app.45295>.
- (69) Shen, C.; Wang, L.; Zhou, A.; Wang, B.; Wang, X.; Lian, W.; Hu, Q.; Qin, G.; Liu, X. Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional RGO/Ti₃C₂T_x Nanocomposites. *Nanomaterials* **2018**, *8* (2), 80. <https://doi.org/10.3390/nano8020080>.
- (70) Chen, J.; Huang, Q.; Huang, H.; Mao, L.; Liu, M.; Zhang, X.; Wei, Y. Recent Progress and Advances in the Environmental Applications of MXene Related Materials. *Nanoscale* **2020**, *12* (6), 3574–3592. <https://doi.org/10.1039/C9NR08542D>.
- (71) Ali, S.; Xie, Z.; Xu, H. Stability and Catalytic Performance of Single-Atom Supported on Ti₂CO₂ for Low-Temperature CO Oxidation: A First-Principles Study. *ChemPhysChem* **2021**, *22* (22), 2352–2361. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100436>.
- (72) Hart, J. L.; Hantanasirisakul, K.; Lang, A. C.; Anasori, B.; Pinto, D.; Pivak, Y.; van Omme, J. T.; May, S. J.; Gogotsi, Y.; Taheri, M. L. Control of MXenes' Electronic Properties through Termination and Intercalation. *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 522. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>.

- (73) Jacobsen, C. J. H.; Dahl, S.; Clausen, B. S.; Bahn, S.; Logadottir, A.; Nørskov, J. K. Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts. *J Am Chem Soc* **2001**, *123* (34), 8404–8405. <https://doi.org/10.1021/ja010963d>.
- (74) Afonso, R. v; Gouveia, J. D.; Gomes, J. R. B. Catalytic Reactions for H₂ Production on Multimetallic Surfaces: A Review. *Journal of Physics: Energy* **2021**, *3* (3), 032016. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac0d9f>.
- (75) Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review* **1926**, *28* (6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- (76) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (77) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (78) Gouveia, J. D.; Morales-García, Á.; Viñes, F.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. Facile Heterogeneously Catalyzed Nitrogen Fixation by MXenes. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (9), 5049–5056. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00935>.
- (79) Li, H.; Mao, C.; Shang, H.; Yang, Z.; Ai, Z.; Zhang, L. New Opportunities for Efficient N₂ Fixation by Nanosheet Photocatalysts. *Nanoscale* **2018**, *10* (33), 15429–15435. <https://doi.org/10.1039/C8NR04277B>.
- (80) Björk, J.; Rosen, J. Functionalizing MXenes by Tailoring Surface Terminations in Different Chemical Environments. *Chemistry of Materials* **2021**, *33* (23), 9108–9118. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01264>.
- (81) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B* **1993**, *47* (1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- (82) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B* **1994**, *49* (20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- (83) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- (84) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- (85) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (86) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.

- (87) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (88) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B* **1994**, *50* (24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- (89) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B* **1976**, *13* (12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (90) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Computational Materials Science* **2006**, *36* (3), 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>.
- (91) Henkelman, G.; Jónsson, H. A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces Using Only First Derivatives. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111* (15), 7010–7022. <https://doi.org/10.1063/1.480097>.
- (92) Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 3. Comprehensive Method to Compute Bond Orders. *RSC Adv.* **2017**, *7* (72), 45552–45581. <https://doi.org/10.1039/C7RA07400J>.
- (93) Engel, J.; Francis, S.; Roldan, A. The Influence of Support Materials on the Structural and Electronic Properties of Gold Nanoparticles – a DFT Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (35), 19011–19025. <https://doi.org/10.1039/C9CP03066B>.
- (94) Sun, C.; Smith, S. C. Strong Interaction between Gold and Anatase TiO₂ (001) Predicted by First Principle Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (5), 3524–3531. <https://doi.org/10.1021/jp208948x>.
- (95) Oschinski, H.; Morales-García, Á.; Illas, F. Interaction of First Row Transition Metals with M₂C (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W) MXenes: A Quest for Single-Atom Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (4), 2477–2484. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10877>.
- (96) Keyhanian, M.; Farmanzadeh, D.; Morales-García, Á.; Illas, F. Effect of Oxygen Termination on the Interaction of First Row Transition Metals with M₂C MXenes and the Feasibility of Single-Atom Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (16), 8846–8855. <https://doi.org/10.1039/D1TA10252D>.
- (97) Hammer, B.; Nørskov, J. K. Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts; 2000; pp 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).
- (98) Nilekar, A. U.; Greeley, J.; Mavrikakis, M. A Simple Rule of Thumb for Diffusion on Transition-Metal Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (42), 7046–7049. <https://doi.org/10.1002/anie.200602223>.
- (99) Dey, S.; Dhal, G. C. The Catalytic Activity of Cobalt Nanoparticles for Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide. *Materials Today Chemistry* **2019**, *14*, 100198. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100198>.
- (100) Meloni, E.; Martino, M.; Palma, V. A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming. *Catalysts* **2020**, *10* (3), 352. <https://doi.org/10.3390/catal10030352>.

- (101) Ye, W.; Guo, X.; Ma, T. A Review on Electrochemical Synthesized Copper-Based Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂ to C₂+ Products. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *414*, 128825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128825>.