

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA
BATERIAS DE LÍTIO E PARA PRODUÇÃO E
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO**

TESE DE DOUTORADO

Günther Luft Cardoso

Santa Maria, RS, Brasil

2022

Günther Luft Cardoso

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
PARA BATERIAS DE LÍTIO E PARA PRODUÇÃO E ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Física.**

Orientador: Dr. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Cardoso, Günther Luft
ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE MATERIAIS
NANOESTRUTURADOS PARA BATERIAS DE LÍTIO E PARA PRODUÇÃO
E ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO / Günther Luft Cardoso.-
2022.
143 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2022

1. Teoria do Funcional da Densidade 2. Nanotubos 3.
Hidrogênio 4. Baterias I. Piquini, Paulo Cesar II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, GÜNTHER LUFT CARDOSO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Günther Luft Cardoso

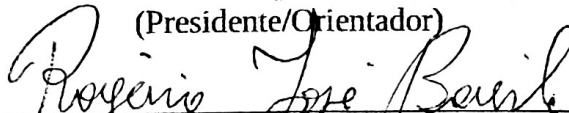
**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
PARA BATERIAS DE LÍTIU E PARA PRODUÇÃO E ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Física**.

Aprovado em 22 de fevereiro de 2022:



Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



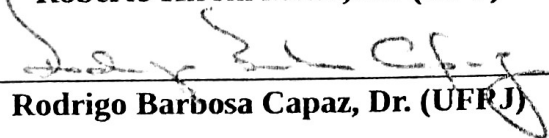
Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)



Aldo José Gorgatti Zarbin, Dr. (UFPR)



Roberto Hiroki Miwa, Dr. (UFU)



Rodrigo Barbosa Capaz, Dr. (UFRJ)

Santa Maria, RS
2022

Tese dedicada à minha mãe, Ilse

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha mãe por todo o amor, esforço e dedicação com que ela sempre trabalhou para poder me fornecer as oportunidades para que eu buscasse os meus objetivos, e esta tese é um desses objetivos. Gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Paulo Cesar Piquini, pelo esforço e tempo dedicados na edição e melhora dos nossos artigos e desta tese. Gostaria de agradecer aos professores Dr. Paulo Cesar Piquini e Dr. Rajeev Ahuja pela oportunidade única e pelo privilégio de poder trabalhar no laboratório Angstrom, na Suécia, experiência que mudou a minha vida. Gostaria de agradecer a todos os membros do nosso laboratório, especialmente ao professor Dr. Rogerio Baierle e ao colega Ms. Douglas Duarte Vargas pela ajuda e tempo dedicado nos cálculos e edição do nosso projeto. Gostaria de agradecer aos membros da banca, professores Dr. Rogerio José Baierle, Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, Dr. Roberto Hiroki Miwa e Dr. Rodrigo Barbosa Capaz pelas importantes contribuições no desenvolvimento desta tese.

When you're thinking about something that you don't understand, you have a terrible, uncomfortable feeling called confusion. It's a very difficult and unhappy business. And so most of the time you're rather unhappy, actually, with this confusion. You can't penetrate this thing. Now, is the confusion's because we're all some kind of apes that are kind of stupid working against this, trying to figure out how to put the two sticks together to reach the banana and we can't quite make it, the idea. And I get this feeling all the time that I'm an ape trying to put two sticks together, so I always feel stupid. Once in a while, though, the sticks go together on me and I reach the banana. — RICHARD FEYNMAN

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA BATERIAS DE LÍTIO E PARA PRODUÇÃO E ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

AUTOR: GÜNTHER LUFT CARDOSO
ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Local da Defesa e Data: Santa Maria, 22 de Fevereiro de 2022.

Neste trabalho, realizou-se cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar materiais nanoestruturados aplicáveis na produção e armazenamento de hidrogênio e na composição de anodos para baterias de lítio (Li). Estudou-se o potencial de nanotubos e monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (WS_2 e WSe_2), além de um nanotubo formado por uma liga ternária de $WSSe$, para a produção de hidrogênio através da reação de evolução de hidrogênio (hydrogen evolution reaction ou HER). Verificou-se uma redução do gap de energia nos nanotubos em comparação as monocamadas, o que resulta em uma melhora nos contatos metálicos devido a redução da barreira Schottky. Os valores da energia livre de adsorção do hidrogênio são mais baixas para os nanotubos, indicando uma melhor performance destes materiais em relação as monocamadas para a HER. Além disso, o hidrogênio possui energia livre de adsorção mais próxima de zero para o nanotubo formado pela liga de ternária $WSSe$ se comparada com os nanotubos puros. Investigou-se também as propriedades estruturais, eletrônicas e térmicas de nanotubos de fosfato de boro (BPNT) decorados com Li para aplicações de armazenamento de hidrogênio (H_2). De todos os sítios de adsorção no lado externo do BPNT, a posição mais estável para a adsorção do átomo de Li é na posição hollow, com energia de ligação de 1,6 eV. Estudou-se a adsorção de 2, 4, 6 e 8 átomos de Li nas posições hollow e de 1 a 4 moléculas de H_2 em cada um dos átomos de Li adsorvidos, obtendo energias de ligação média das moléculas de H_2 que variam entre 0,13 e 0,20 eV/ H_2 e uma capacidade gravimétrica máxima de 4,63%. Por último, investigou-se a possibilidade de utilizar monocamadas do alótropo α_1 de BNP_2 para compor o material do ânodo em baterias de Li. O átomo de Li foi adsorvido em diversos sítios de adsorção da monocamada de BNP_2 , com energia de ligação máxima de 3,01 eV. Cálculos de difusão do átomo de Li na monocamada resultaram em energias de ativação de 0,043 eV e 0,012 eV, indicando alta condutividade iônica do material. Estruturas contendo vários átomos de Li foram obtidas, com coberturas de lítio de 12,5%, 25%, 37,5%, 50%, 62,5% e 75% e foram calculadas as voltagens de circuito aberto (open circuit voltages ou

OCV). Obteve-se uma OCV média de 0,58 eV vs Li/Li^+ com uma capacidade específica máxima de 463,34 mAh/g. Estudou-se ainda a adsorção de átomos de Li dentro e sobre uma bicamada de BNP_2 com resultados para as OCV's relativamente melhores quando comparados com a monocamada.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade. Nanotubos. Hidrogênio. Baterias.

ABSTRACT

Programa de Pós-Graduação em Física
Federal University of Santa Maria

FIRST PRINCIPLES STUDY OF NANOTUBES AND MONOLAYERS FOR APPLICATIONS IN HYDROGEN PRODUCTION, HYDROGEN STORAGE AND ANODES FOR LITHIUM BATTERIES

AUTHOR: GÜNTHER LUFT CARDOSO

ADVISOR: PAULO CESAR PIQUINI

Defense Place and Date: Santa Maria, February 22th, 2022.

In this work, Density Functional Theory (FTD) calculations were performed to investigate nanostructured materials applicable in the production and storage of hydrogen and in the composition of anodes for lithium batteries (Li). The potential of nanotubes and monolayers of transition metal dicalcogenets (WS_2 and WSe_2) was studied, in addition to a nanotube formed by a ternary alloy of $WSSe$, for hydrogen production through hydrogen evolution reaction or HER. There was a reduction in the energy gap in the nanotubes compared to the monolayers, which results in an improvement in metal contacts due to the reduction of the Schottky barrier. Hydrogen Free energy values for hydrogen hydrogen are lower for nanotubes, indicating better performance of these materials compared to monolayers for HER. In addition, hydrogen has an adsorption energy closer to zero for the nanotube formed by the ternary alloy $WSSe$, as compared to pure nanotubes. The structural, electronic and thermal properties of boron phosphide nanotubes (BPNT), decorated with Li, for hydrogen storage applications (H_2) were also investigated. Of all adsorption sites on the outer side of the BPNT, the most stable position for Li atom adsorption is the hollow position, with a binding energy of 1.6 eV. The adsorption of 2, 4, 6 and 8 Li atoms in the hollow positions as well as the adsorption of 1 to 4 molecules of H_2 in each of the adsorbed Li atoms was studied, obtaining average bonding energies of H_2 molecules ranging from 0.13 to 0.20 eV/ H_2 and a maximum gravimetric capacity of 4.63%. Finally, we investigated the possibility of using monolayers of the α_1 BNP_2 allotrope to make up the anode material in Li batteries. Li atom was adsorbed at several adsorption sites of the BNP_2 monolayer, with maximum binding energy of 3.01 eV. Diffusion calculations of the Li atom in the monolayer resulted in activation energies of 0.043 eV and 0.012 eV, indicating high ionic conductivity of the material. Structures containing several Li atoms were obtained, with lithium coverages of 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5% and 75%. Open circuit voltages (open circuit voltages or OCV) were calculated, with an average CVO of 0.58 eV vs Li/Li^+ and a maximum specific capacity of 463.34 mAh/g being obtained. The adsorption of Li atoms inside and on a BNP_2 bilayer was also studied, with results for the OCV's relatively better when

compared with the monolayer.

Keywords: Density Functional Theory, Nanotubes, Hydrogen, Batteries.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Hidrogênio como uma fonte de energia limpa	15
1.1.1 Combustíveis fósseis.....	15
1.1.2 Propriedades do gás hidrogênio (H_2)	16
1.2 Produção sustentável de hidrogênio	17
1.2.1 Energia solar e a reação de <i>water splitting</i> fotoeletroquímica	17
1.2.2 Separação de cargas	19
1.2.3 Cinética, densidade de corrente de troca e HER	21
1.3 Armazenamento de hidrogênio	25
1.3.1 O problema de armazenamento e transporte de hidrogênio	25
1.3.2 Gás comprimido.....	26
1.3.3 Hidrogênio líquido	27
1.3.4 Armazenamento por fisorção	28
1.4 Baterias	29
1.4.1 Contexto histórico e definições básicas	29
1.4.2 Caracterização	30
1.4.3 Materiais ativos para cátodos	31
1.4.4 Materiais ativos para ânodos	33
1.5 Utilização de cálculos teóricos de estrutura eletrônica na busca por materiais nanoestruturados para aplicação em produção de energia	35
1.6 Objetivos	37
2 METODOLOGIA	39
2.1 Fundamentos	39
2.1.1 O Problema de muitos corpos em mecânica quântica	39
2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	41
2.1.3 Teorema Hellmann-Feynman	43
2.2 Aproximações de elétrons-independentes	44
2.2.1 Método de Hartree.....	44
2.2.2 Método de Hartree-Fock	46
2.3 Teoria do funcional da densidade	48
2.3.1 Teoremas	48
2.3.2 Equações de Kohn-Sham.....	51
2.3.3 Sistemas com polarização de spin	53
2.3.4 Funcionais de troca e correlação: aproximação da densidade local (LDA) ..	54
2.3.5 Funcionais de troca e correlação: aproximação de gradiente generalizado (GGA)	56
2.4 Ondas planas aumentadas (projector augmented waves ou PAWs)	59
2.5 Expansão em ondas planas	61

3 RESULTADOS	63
3.1 Artigo 1: From monolayers to nanotubes: toward catalytic transition-metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction	63
3.2 Artigo 2: Lithium-functionalized boron phosphide nanotubes (BPNTs) as an efficient hydrogen storage carrier	71
3.3 Artigo 3 (Submetido): α_1-BNP₂ monolayers as auspicious anodes for lithium batteries	80
4 CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Hidrogênio como uma fonte de energia limpa

1.1.1 Combustíveis fósseis

Estimativas atuais revelam que existem no planeta reservas naturais de cerca de 1047,7 bilhões de barris de óleo, 5501,5 trilhões pés cúbicos padrão (em inglês, standard cubic foot ou scf) de gás natural e 984 bilhões de toneladas de carvão, com projeção de duração destas reservas por 40,2, 53,8 e 205 anos, respectivamente. Além disto, estas reservas não estão igualmente distribuídas pelo planeta, com os EUA detendo 25% das reservas mundiais de carvão e o oriente médio detendo cerca de 60% das reservas mundiais de petróleo (CHOUHAN; LIU; ZHANG, 2017a).

Estas fontes de energia provenientes de combustíveis fósseis possuem duas características em comum: primeiro, são as mais utilizadas, correspondendo juntas por cerca de 85,9% do total de energia consumida pela humanidade, sendo o petróleo e seus derivados a fonte de energia mais utilizada (32,94%), seguido pelo carvão mineral (29,20%) e o gás natural (23,85%) (OLIVEIRA; TRINDADE, 2018); segundo, são fontes de energia cujas composições químicas são ricas em carbono, cujas reações de combustão resultam na emissão de gases causadores do efeito estufa, como por exemplo o CO_2 .

A molécula de CO_2 possui picos de absorção de radiação eletromagnética que se encontram na região do infravermelho, fazendo com que parte do espectro emitido pela superfície da terra seja absorvido pelo gás e reemitido de volta para o planeta, aumentando a sua temperatura. Estima-se que o CO_2 na atmosfera terrestre seja responsável pelo um aumento de 30°C na temperatura do planeta, o que é essencial para a sobrevivência da espécie humana. No entanto, aumentos desenfreados na concentração de CO_2 podem acarretar em aumentos indesejáveis de temperatura (CHOUHAN; LIU; ZHANG, 2017a).

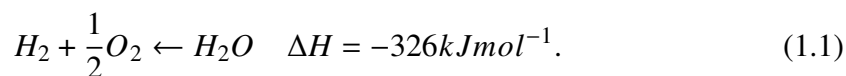
Além do fato da iminente escassez de combustíveis fósseis nas próximas décadas, dados revelam que a energia elétrica não está presente em abundância nas vidas de uma parcela significativa da população mundial, com cerca de 400 milhões de pessoas não tendo acesso a energia elétrica. Outro fato preocupante é que, de um ponto de vista histórico, observa-se um aumento no consumo de energia mundial total de 1,4% por ano, em média (CHOUHAN; LIU; ZHANG, 2017a) . Em resumo: a população mundial consome muita energia; a quantidade de energia consumida aumenta a cada ano e a energia produzida não é suficiente para atender as demandas de todos; além disso, a maior parte da demanda por energia é suprida por fontes não renováveis e esgotáveis, cujo consumo acarreta em possíveis impactos ambientais.

1.1.2 Propriedades do gás hidrogênio (H_2)

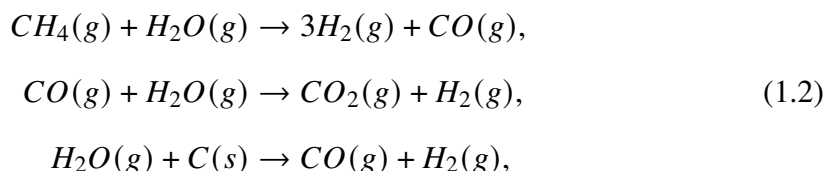
Apesar de abundante, o elemento químico hidrogênio é encontrado na natureza ligado a outros elementos químicos, como o carbono e o oxigênio. No entanto, na sua forma molecular H_2 , o hidrogênio possui propriedades químicas e físicas que fazem com que este elemento seja considerado uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis.

O H_2 é um gás inodoro, invisível, não tóxico, não carcinogênico, mais leve que o ar e cuja combustão não libera fumaça. Além disso, a mistura de H_2 com O_2 é extremamente inflamável, propriedade que pode ser controlada misturando H_2 com outros compostos, como CO_2 , N_2 , H_2O e He. Como combustível, o H_2 possui uma baixa temperatura de ignição (385°C), alta densidade de energia (142 kJ/kg) e alta octanagem (130) se comparadas com a gasolina (48,6 kJ/kg e 91–99) e o metano (45,30 kJ/kg e 87–93). Estas e outras propriedades fazem com que o H_2 seja um combustível com eficiência de combustão de 60%, valor muito superior a gasolina (22%) (CHOUHAN; LIU; ZHANG, 2017a).

De um ponto de vista ambiental, o H_2 é combustível ideal, devido ao fato de que a sua reação de combustão produz apenas água como subproduto (TOMA, 2013):



No entanto, cerca de 90% do H_2 produzido na indústria é obtido através do processamento de combustíveis fósseis (TOMA, 2013):



produzindo gases poluentes CO e CO_2 como subproduto.

1.2 Produção sustentável de hidrogênio

1.2.1 Energia solar e a reação de *water splitting* fotoeletroquímica

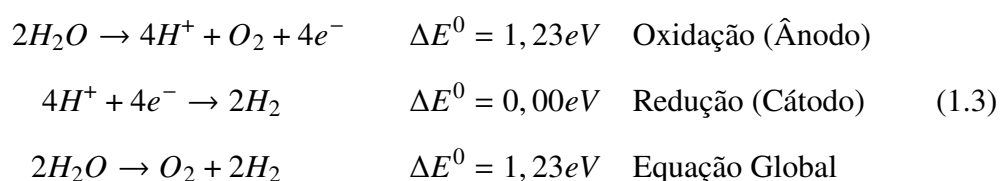
O sol é fonte de energia limpa e inesgotável, emitindo anualmente cerca de quatro milhões de exajoules (um exajoule equivale a 10^{18} joules) de energia para o planeta terra, dos quais, teoricamente, aproximadamente 5×10^4 exajoules poderiam ser extraídos, quantidade suficiente para suprir completamente as demandas mundiais por energia. No entanto, tecnologias para tornar esta realidade possível ainda estão longe de existirem, fazendo com que a energia solar total utilizada componha uma porção infinitesimal da matriz energética mundial (KABIR et al., 2018).

Desde o trabalho pioneiro publicado por Fujishima e Honda em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972a), muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para o aprimoramento e desenvolvimento de células fotoeletroquímicas mais eficientes na produção de H_2 a partir da água, sem a produção de nenhum gás indesejável. Estas células fotoeletroquímicas são formadas por dois eletrodos imersos em uma solução aquosa, um fotoeletrodo e um eletrodo, com o fotoeletrodo formado por um material semicondutor, conforme pode ser visto na figura 1.1. As células fotoeletroquímicas operam com base

no princípio de que fótons com energia adequada, provenientes do espectro de emissão solar, são capazes de promover excitações eletrônicas (formação de pares elétron/buraco) no fotoeletrodo. Se o semicondutor no fotoeletrodo (FAN et al., 2009):

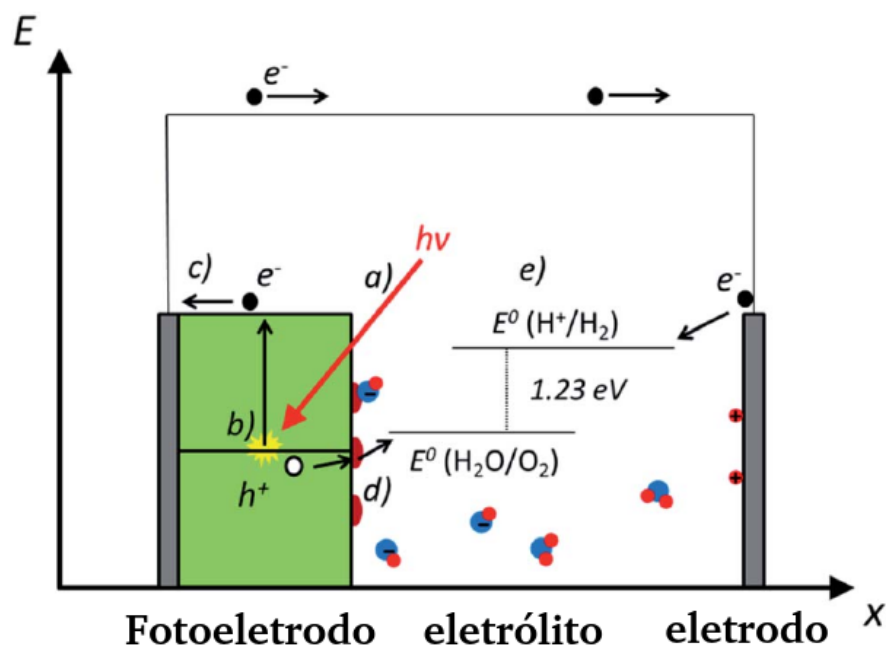
- possuir um gap de, no mínimo, 1,23 eV;
- possuir um gap de no máximo 3 eV, para permitir a absorção de uma parte significativa do espectro de emissão de radiação eletromagnética do sol, para que elétrons possam fazer a transição do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução;
- possuir o nível de energia do topo da banda de valência mais positivo em relação ao potencial de oxidação da água (O_2/H_2O , $\Delta E = 1,23eV$) e o nível de energia do fundo da banda de condução mais negativo em relação ao potencial de redução do hidrogênio (H^+/H_2 , $\Delta E = 0eV$) (FAN et al., 2009), conforme figura 1.2 para o caso do TiO_2 ;

então, se houver um mecanismo de separação de cargas, as excitações eletrônicas no fotoeletrodo podem iniciar e sustentar a uma reação química chamada *water splitting*, na qual moléculas de água são decompostas em H_2 e O_2 , conforme as seguintes semi-reações de oxirredução (CHEN; TAKATA; DOMEN, 2017):



Desta forma, temos H_2 e O_2 sendo produzidos, respectivamente no cátodo e no ânodo da célula eletroquímica. Como o ânodo é dado por um fotoeletrodo, este eletrodo também é chamado de fotoânodo. Estas semi-reações ganham nomes especiais: **hydrogen evolution reaction** e **oxygen evolution reaction**, ou mais sucintamente, **HER** e **OER**, respectivamente.

Figura 1.1: Esquema de célula fotoeletroquímica, mostrando o fotoeletrodo (ânodo ou fotoânodo) e o eletrodo (cátodo), imersos em um eletrólito constituído de uma solução aquosa. O fóton de energia hf é absorvido em a); o elétron faz a transição da banda de valência para a banda de condução em b); o elétron na banda de condução é transferido em um circuito externo em c); o buraco formado na banda de valência promove as reações fotoeletroquímicas em d); o elétron é conduzido para o eletrodo, finalizando a reação em e). Adaptado de (ROS; ANDREU; MORANTE, 2020).

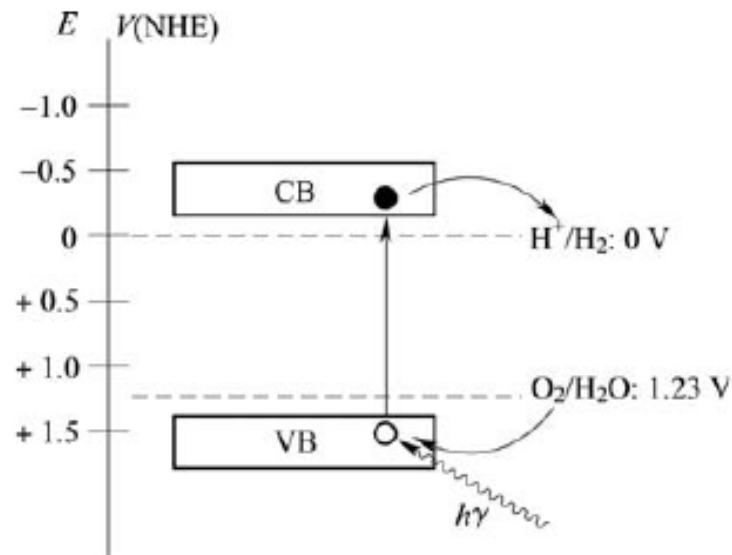


1.2.2 Separação de cargas

Além da necessidade do material que compõe o fotoânodo possuir valores de energia de gap e alinhamento de bandas adequados, sem um mecanismo de separação de cargas o tempo de recombinação entre elétrons e buracos se torna muito baixo, impossibilitando a geração de fotocorrentes. Existem várias maneiras de gerar uma separação de cargas, com o ânodo e o cátodo formando: junções p-n, heterojunções p-n e junção do tipo Schottky (ROS; ANDREU; MORANTE, 2020).

Semicondutores intrínsecos são formados por materiais puros, sem impurezas,

Figura 1.2: Alinhamento das bandas de condução e valência (CB e VB, respectivamente) do TiO_2 em relação potenciais redox da água. O fóton de energia hf gera um par elétron-buraco nas bandas de condução e valência (círculos preto e branco, respectivamente). (FAN et al., 2009).



no qual o número de elétrons é igual ao número de buracos. Nestes materiais, a corrente elétrica é baixa e possui uma dependência alta na temperatura. Ao dopar um semiconductor com impurezas aceitadoras e doadoras de elétrons, formam-se os semicondutores extrínsecos do tipo do tipo p e n, respectivamente, cuja condutividade elétrica não depende tanto da temperatura como nos semicondutores intrínsecos, mas varia bastante com a concentração de impurezas.

Um semiconductor do tipo n, obtido através da dopagens de semicondutores intrínsecos com impurezas doadoras de elétrons, possui concentração de elétrons maior que a concentração de buracos, fazendo com que a energia de Fermi se desloque do meio da banda para mais perto da banda de condução do material. Por outro lado, semiconductor do tipo p é obtido através da dopagem de semicondutores intrínsecos com impurezas aceitadoras de elétrons, fazendo com que a concentração de buracos seja maior que a

concentração de elétrons, resultando em uma energia de Fermi mais próxima da banda de valência do material.

Quando dois semicondutores do tipo n e p são colocados em contato, o equilíbrio é obtido quando a energia de Fermi dos dois materiais estão completamente alinhadas. A separação de cargas entre elétrons e buracos ocorre devido ao campo elétrico formado na camada de depleção entre os dois semicondutores. Este campo elétrico surge devido a difusão de elétrons do semicondutor do tipo n para o semicondutor tipo p e da difusão de buracos do semicondutor do tipo p para o semicondutor do tipo n. O diagrama de bandas de uma junção p-n é mostrada na figura 1.3.

Na parte da esquerda da figura 1.4 a) é mostrado o diagrama de bandas de um metal isolado, caracterizado pela função trabalho W_m , calculado através da diferença entre o nível do vácuo e a energia de Fermi, enquanto que na parte da direita é mostrado o diagrama de bandas de um semicondutor do tipo n, cuja afinidade eletrônica X_{sc} é dada pela diferença entre o nível do vácuo e o nível do fundo da banda de condução. Quando o metal e o semicondutor são colocados em contato, elétrons difundem do semicondutor para o metal, gerando uma barreira Schottky de altura $F_{Bn} = W_m - X_{sc}$, conforme pode ser visto na figura 1.4 b). Quando a barreira Schottky tem valor positivo, a junção metal-semicondutor forma um contato Schottky e o sistema se comporta como um diodo, e o mecanismo de separação de cargas é constituído. Por outro lado, valores negativos da barreira Schottky geram um contato do tipo ôhmico, e a condutividade elétrica no material é descrita pela lei de Ohm, e a separação de cargas não é observada (GRUNDMANN, 2010).

1.2.3 Cinética, densidade de corrente de troca e HER

A conexão entre dados experimentais obtidos para HER e cálculos teóricos de primeiros princípios é estabelecida através da relação entre a densidade de corrente de troca i_0 e a energia de adsorção do átomo de hidrogênio na superfície do cátodo.

Figura 1.3: Diagrama de bandas de uma junção p-n em equilíbrio. O equilíbrio ocorre devido linha tracejada com energia constante correspondente ao nível de Fermi. A região em cinza corresponde a região de depleção entre os semicondutores, onde está estabelecido o campo elétrico que surge devido ao processo de separação das cargas. E_C e E_V correspondem aos níveis de energia do fundo da banda condução e do topo da banda de valência, respectivamente. Adaptado de (GRUNDMANN, 2010).

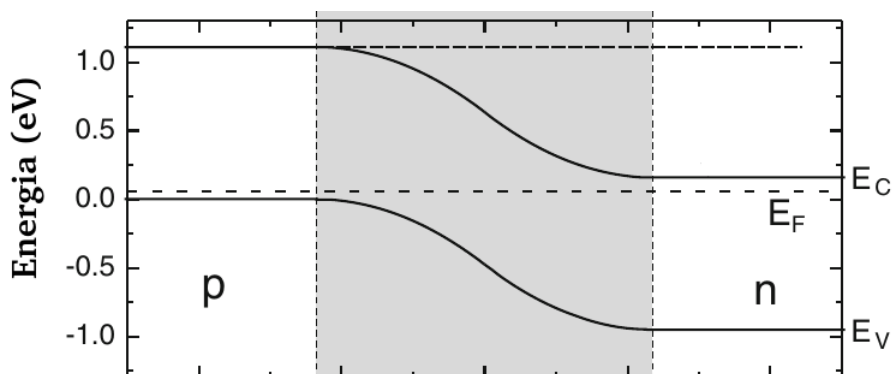
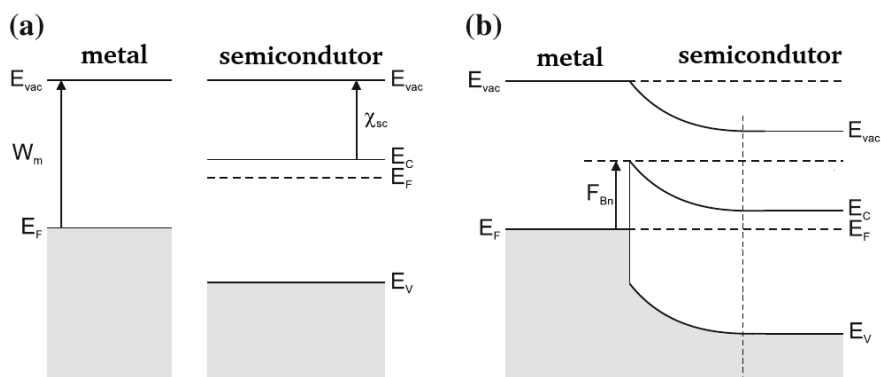


Figura 1.4: Diagrama de bandas de uma junção metal-semicondutor do tipo Schottky. Em a) o metal e o semicondutor estão separados e em b) os materiais são colocados em contato. E_F , E_{vac} , E_C , E_V , F_{Bn} , χ_{sc} correspondem, respectivamente, à energia de Fermi, energia do nível do vácuo, nível de energia do fundo da banda de condução, nível de energia do topo da banda de valência, altura da barreira de Schottky e afinidade eletrônica do semicondutor. Adaptado de (GRUNDMANN, 2010).

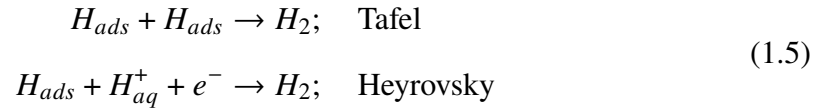


A HER têm o seu mecanismo descrito por uma série de reações intermediárias. A primeira etapa da HER é a reação de Volmer (MURTHY; THEERTHAGIRI;

MADHAVAN, 2018), onde um próton em solução aquosa liga-se a um elétron do eletrodo, passando a se tornar um átomo de hidrogênio neutro adsorvido na superfície do eletrodo:



seguinte-se de uma das duas etapas, cada uma delas igualmente provável. Uma delas é a reação de Tafel, na qual dois hidrogênios adsorvidos no eletrodo se combinam e formam H_2 . A outra é a reação de Heyrovsky, na qual um hidrogênio adsorvido se combina com um próton em solução e um elétron, formando H_2 (MURTHY; THEERTHAGIRI; MADHAVAN, 2018):



Do ponto de vista experimental, uma densidade de corrente elétrica é estabelecida entre os eletrodos enquanto as reações de *water splitting* ocorrem. Uma vez que o equilíbrio é atingido, surge uma densidade de corrente chamada densidade de corrente de troca, dada pelas seguintes expressões (NØRSKOV et al., 2005a):

$$\begin{aligned} i_0 &= -ek_0 \frac{1}{1 + e^{-\Delta G_H^*/KT}}; & \Delta G_H^* < 0 \\ i_0 &= -ek_0 \frac{1}{1 + e^{-\Delta G_H^*/KT}} e^{-\Delta G_H^*/KT}; & \Delta G_H^* > 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

onde k_0 é uma constante, T é a temperatura, K é a constante de Boltzmann e ΔG_H^* é chamada energia livre do estado adsorvido.

A conexão com cálculos de primeiros princípios vem da obtenção de ΔG_H^* , dado por:

$$\Delta G_H^* = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H, \quad (1.7)$$

onde ΔE_H é a energia de adsorção do átomo de hidrogênio, dado pela seguinte expressão:

$$\Delta E_H = E_{subs+H} - E_{subs} - \frac{1}{2}E_{H_2}, \quad (1.8)$$

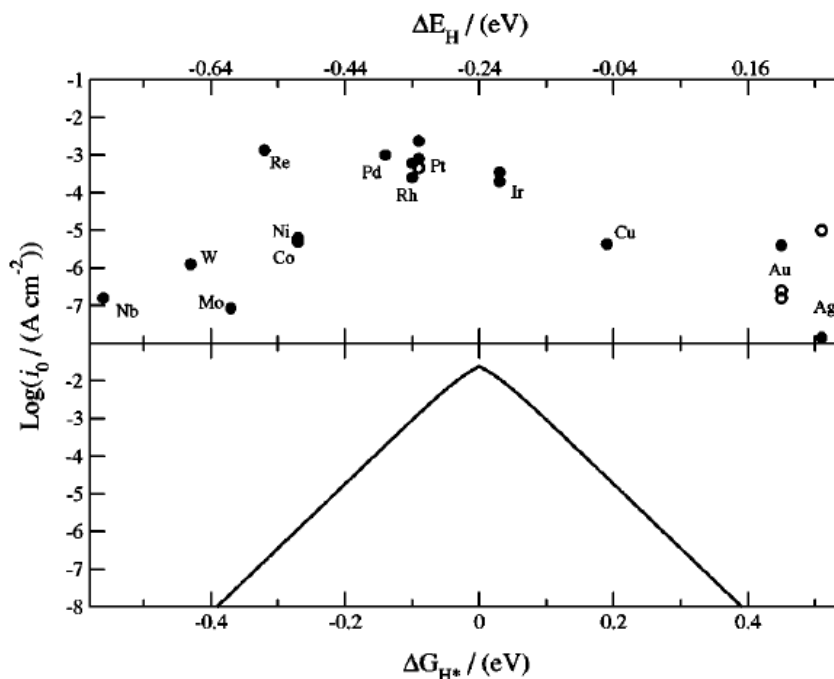
onde E_{subs+H} é a energia total do sistema formado pelo átomo de hidrogênio adsorvido no substrato, E_{subs} e $1/2E_{H_2}$ são as energias totais do substrato e a energia de um átomo de hidrogênio, dado pela metade do valor da energia de uma molécula de hidrogênio (NØRSKOV et al., 2005a).

O termo ΔE_{ZPE} é a diferença na energia de ponto zero entre as fases adsorvida e gasosa, com o valor 0,04 eV sendo considerada um valor representativo para todos metais. ΔS_H é a variação de entropia entre a fases adsorvida e gasosa do hidrogênio. Como a entropia do estado adsorvido é desprezível, $\Delta S_H \approx -1/2S_{H_2}^0$, onde $S_{H_2}^0$ é a entropia de uma molécula de hidrogênio na fase gasosa em condições normais de temperatura e pressão. O valor de $T\Delta S_H$ para T = 300 K é 0,2 eV. Deste modo, a energia livre é dada por:

$$\Delta G_H^* = \Delta E_H + 0,24eV. \quad (1.9)$$

Fazendo um gráfico de $\log(i_0)$ em função de ΔG_H^* , obtemos a figura 1.5, chamada curva volcano. Nota-se das equações (colocar eq)que as densidades de corrente são máximas para ΔG_H^* igual a zero, o que equivale a energias de adsorção do hidrogênio de -0,24 eV. Energias de adsorção muito próximas a -0,24 eV são obtidas para metais como a platina, ródio, paládio e irídio, fazendo com que estes materiais se comportem como excelentes catalisadores para HER. Como estes materiais são caros e escassos, é importante encontrar alternativas mais baratas a estes materiais (NØRSKOV et al., 2005a).

Figura 1.5: Na parte inferior, a curva volcano, dada por $\log(i_0)$ em função de ΔG_H^* , onde i_0 é a densidade de corrente de troca. A curva possui valor máximo no ponto em que ΔG_H^* é zero. Na parte superior da figura é mostrado $\log(i_0)$ para vários metais conhecidos. Nota-se que $\log(i_0)$ é máximo para metais como Pt, Ir, Rh e Pd (NØRSKOV et al., 2005a).



1.3 Armazenamento de hidrogênio

1.3.1 O problema de armazenamento e transporte de hidrogênio

O gás hidrogênio (H_2), em temperatura ambiente, possui uma alta densidade gravimétrica de energia (120 MJ/kg) e uma baixa densidade volumétrica energia (0,01 MJ/L). A baixa densidade de energia volumétrica do hidrogênio é consequência da sua densidade (0,09 kg/m³), que é muito baixa se comparada, por exemplo, ao gás natural (0,65 kg/m³), valores obtidos a condições normais de temperatura e pressão. Deste modo, para que o combustível hidrogênio seja competitivo, a sua densidade volumétrica de

energia deve ser aumentada através de um sistema de armazenamento adequado (RIVARD; TRUDEAU; ZAGHIB, 2019).

Além disso, o sistema de armazenamento de hidrogênio utilizado deve satisfazer uma série de condições: apresentar uma taxa de liberação de hidrogênio adequada para o objetivo no qual é utilizado; ser seguro, e nesse sentido, a toxicidade, inflamabilidade e risco de explosão são fatores que devem ser levados em consideração; baixo custo, o que inclui custos de compressão do hidrogênio e fabricação do sistema de armazenamento, entre outros.

O DOE (Department of Energy) dos Estados Unidos produz relatórios especificando o atual custo de compressão, densidade gravimétrica e densidade volumétrica de energia dos sistemas de armazenamento utilizados atualmente, e estabelece metas para os sistemas de armazenamento a serem produzidos no futuro. Em 2019, os sistemas de armazenamento de hidrogênio atingiram valores de densidade gravimétrica e densidade volumétrica de energia de, respectivamente, 4,2% e 2,9 MJ/Kg, com custo de compressão de 15 US\$/kWh, com metas de 6,5% e 6,1 MJ/Kg e redução no custo de compressão para 8 US\$/kWh.

1.3.2 Gás comprimido

Os sistemas de armazenamento de hidrogênio mais utilizados atualmente são as tecnologias que utilizam gás comprimido. Os recipientes pressurizados são classificados em diferentes tipos, caracterizados pelos materiais nos quais são construídos:

- Tipo 1: O cilindro é completamente metálico;
- Tipo 2: O cilindro interno é metálico, reforçado com fibras contínuas na direção circunferencial;
- Tipo 3: O cilindro interno é metálico, totalmente reforçado com fibras contínuas;

- Tipo 4: O cilindro interno é não metálico, totalmente reforçado com fibras contínuas (POVEDA, 2007).

O material metálico utilizado na construção dos cilindros do tipo I e II são o alumínio e o aço. As fibras contínuas são, em geral, constituídas de fibras de carbono, aramida ou vidro (POVEDA, 2007; BUSQUETS, 2016). Nos cilindros do tipo IV, o metal é substituído por um polímero, como o polietileno de alta densidade ou a poliamida (BUSQUETS, 2016). Os cilindros mais utilizados são os do tipo III e IV, por serem mais leves e suportarem pressões mais elevadas (POVEDA, 2007). A pressão típica de operação, custo de armazenamento e densidade gravimétrica dos diferentes tipos de cilindro estão resumidos na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Pressão de típica, custo de armazenamento e densidade gravimétrica dos diferentes tipos de cilindros utilizados no armazenamento de hidrogênio (RIVARD; TRUDEAU; ZAGHIB, 2019).

Tipo	Pressão (bar)	Custo (US\$/Kg)	Densidade Gravimétrica (%)
I	300	83	1,7
II	200	86	2,1
III	700	700	4,2
IV	700	633	5,7

1.3.3 Hidrogênio líquido

O ponto de ebulição do hidrogênio a temperatura ambiente é de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, fazendo com os tanques de hidrogênio líquido disponíveis possuam um sistema de isolamento térmico adequado. No entanto, estes tanques não são projetados para suportarem pressões elevadas. Como o isolamento térmico não é perfeito, pequenos aumentos de temperatura resultam em aumentos de pressão dentro dos tanques, exigindo uma válvula para reduzir a pressão interna nestes casos, resultando em perdas indesejadas de hidrogênio (RIVARD; TRUDEAU; ZAGHIB, 2019).

A relação entre massa do material isolante e volume do hidrogênio pode ser diminuída com a utilização de tanques de hidrogênio grandes. A transferência de calor entre o ambiente e o tanque de hidrogênio pode ser minimizada com a utilização de tanques esféricos, que é a figura geométrica que minimiza a relação entre área de superfície e volume (RIVARD; TRUDEAU; ZAGHIB, 2019).

Quanto ao custo, estima-se em $1US\$/kg$ o custo de liquefação do hidrogênio. Na fabricação dos tanques de armazenamento, estima-se custos de $167\$/kg$ na fabricação de tanques com capacidade para 4300 kg e $386\$/kg$ na fabricação de tanques com reservatório de 100 L para aplicação automotiva (RIVARD; TRUDEAU; ZAGHIB, 2019).

1.3.4 Armazenamento por fisisorção

Outra alternativa de armazenamento de hidrogênio é através da interação da molécula de hidrogênio com os átomos de algum material que compõe o sistema de armazenamento utilizado. Se a interação for através do estabelecimento de ligações químicas entre o hidrogênio e os átomos do material utilizado, o processo é chamado de quimissorção. Quando existe uma interação entre os átomos de hidrogênio e os átomos do material mas não existe a formação de ligações químicas entre os átomos, o processo de adsorção é chamado de fisisorção. Alguns materiais utilizados para esse propósito são: carvão ativado, nanotubos de carbono de uma única camada (single-walled carbon nanotubes ou SWCN's) e estruturas organico-metálicas (metal-organic frameworks ou MOF's) (BÉNARD; CHAHINE, 2007).

1.4 Baterias

1.4.1 Contexto histórico e definições básicas

No ano de 1972, a empresa japonesa Sanyo comercializou as primeiras baterias de lítio, denominadas baterias primárias, que não podiam ser recarregadas. As primeiras baterias de lítio recarregáveis surgiram em 1985, denominadas baterias secundárias, comercializadas pela empresa Moli energy, mas apresentavam problemas de segurança.

No ano de 1991, a empresa Sony lançou no mercado uma bateria cujos eletrodos eram formados por materiais cujas propriedades possibilitam a intercalação de lítio, com o eletrodo negativo constituído por grafite e o eletrodo positivo formado por óxido de cobalto.

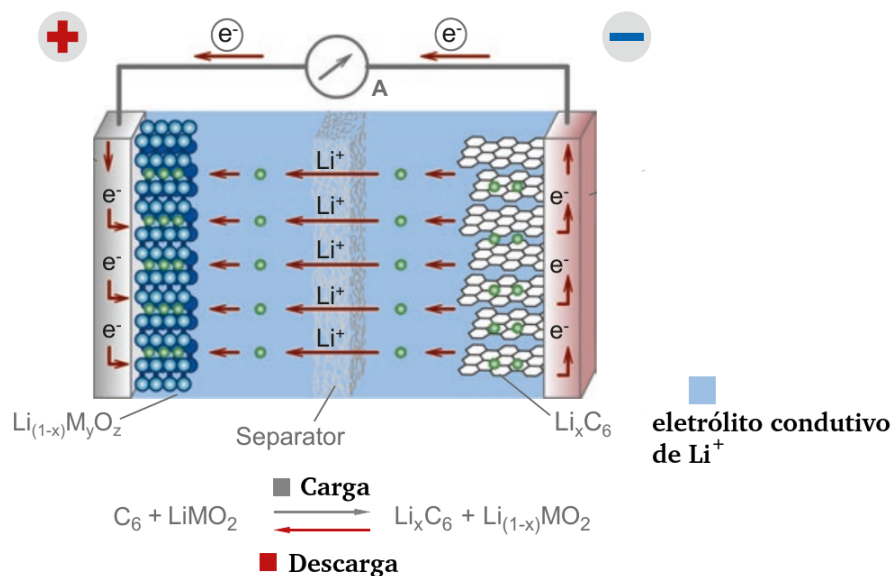
Desde então, as baterias de íons lítio se tornaram parte de um grande número de dispositivos eletrônicos, como aparelhos celulares e notebooks. Dependendo do dispositivo, as baterias podem ser formadas por conexões em série ou em paralelo de 3 até 12 células. Recentemente, baterias de lítio têm sido muito utilizadas na indústria automotiva, na fabricação de carros elétricos e híbridos.

Uma bateria de íons lítio é formada por dois eletrodos imersos em um eletrólito condutor de íons. Neste eletrólito estão presentes sais de lítio dissociados. No meio da célula, existe uma membrana porosa chamada de separador, um material isolante que permite a passagem de íons lítio para os dois lados dos eletrodos. Os eletrodos são formados por metais (tipicamente o cobre para o eletrodo negativo e o alumínio para o eletrodo positivo) revestidos por materiais ativos, que possuem a propriedade de serem intercalados por lítio. Durante a descarga da bateria, o lítio é removido do material ativo do eletrodo negativo (ânodo), é difundido pelo eletrólito e é intercalado no material do eletrodo positivo (cátodo). Ao mesmo tempo, elétrons são conduzidos através de um fio externo que conecta os dois eletrodos da bateria, no sentido do ânodo para o cátodo. Tipicamente, o material ativo do ânodo é o grafite ou compostos amorfos de carbono,

enquanto materiais utilizados no cátodo são misturas de óxidos. Durante a recarga da bateria, o processo se inverte: íons lítio migram do cátodo para o ânodo, intercalando no material ativo do ânodo (KORTHAUER, 2018).

O esquema descrito acima forma uma única célula de bateria. Estas células podem ser ainda conectadas em série para formar um módulo. O esquema de uma célula de bateria pode ser visto na figura 1.6.

Figura 1.6: Bateria de íons lítio em funcionamento. Durante o processo de descarga, íons Li^+ saem do eletrodo negativo (ânodo) e difundem através do eletrólito condutivo em direção ao eletrodo positivo (cátodo). Ao mesmo tempo, elétrons migram do ânodo para o cátodo através de um circuito externo, gerando uma corrente elétrica que pode ser utilizada para alimentar equipamentos eletrônicos. Adaptado de (KORTHAUER, 2018).



1.4.2 Caracterização

Diversos parâmetros devem ser calculados para caracterizar uma bateria. O primeiro deles é a **capacidade**, definida como sendo a carga total que pode ser entregue durante um processo de descarga, sob algumas circunstâncias específicas. Esta quantidade depende da corrente elétrica na descarga, da voltagem, dos materiais ativos e da

temperatura. Sua unidade de medida é o ampere*hora (Ah).

A **energia** de uma bateria é calculada pelo produto da capacidade pela voltagem média de descarga, com unidade de Watt*hora (Wh). A **energia específica** é obtida pela energia da bateria dividida pela sua massa, com unidade de Wh/kg. A **densidade de energia** é obtida pela energia da bateria dividida pelo seu volume, com unidade Wh/l. A **potência** é calculada pelo produto da corrente pela voltagem, durante a descarga, com unidade em W. Por último, a **eficiência** é a razão entre a energia entregue durante o processo de descarga e a energia utilizada durante a recarga (KORTHAUER, 2018).

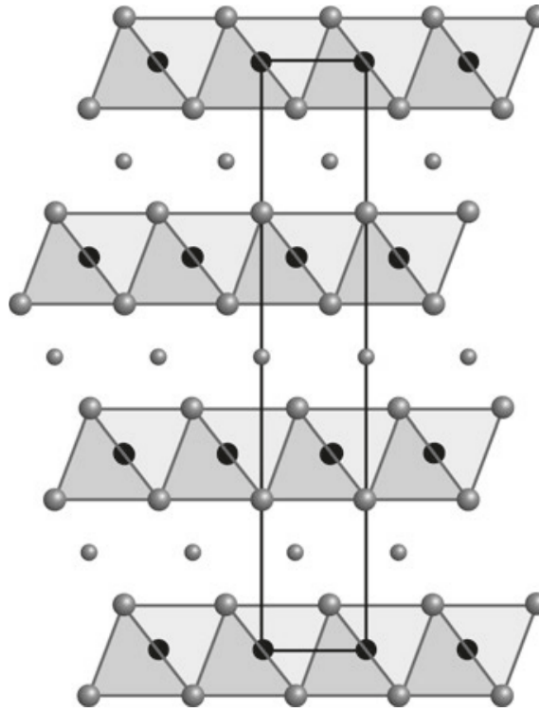
1.4.3 Materiais ativos para cátodos

Desde a comercialização das primeiras baterias de íons-lítio recarregáveis, o óxido de cobalto-lítio (lithium cobalt oxide, ou LCO) foi o mais utilizado como material ativo para compor o cátodo. Este material possui fórmula química $Li_{1-x}CoO_2$ e estrutura cristalina R-3m, como mostrada na figura 1.7. Nessa estrutura, os átomos de cobalto e oxigênio formam uma estrutura octaédrica, com camadas empilhadas, intercaladas por átomos de lítio. Estes átomos de lítio podem se mover na região formada pelas camadas.

Quando a maior parte dos íons de lítio são removidos, pares redox Co^{4+}/Co^{3+} são formados na estrutura LCO, gerando um potencial de 4V em relação a um eletrodo Li/Li^+ e uma capacidade teórica de cerca de 274 mAh/g. No entanto, a estrutura $Li_{1-x}CoO_2$ com $x < 0.7$ é instável, e na prática apenas cerca de metade dos íons lítio são removidos da estrutura, resultando em capacidades que vão de 140 a 150 mAh/g.

Do ponto de vista da estabilidade das baterias de lítio, o LCO não é o material ideal. Durante o funcionamento da bateria, moléculas de oxigênio podem ser formadas, ficando confinadas no cristal, podendo reagir quimicamente com outras substâncias, resultando em queima e até mesmo explosões. Além disso, íons cobalto podem se desprender da estrutura e serem dissolvidos no eletrólito, resultando em perda de performance da bateria. Alguns desses problemas de estabilidade podem ser resolvidos substituindo-se átomos

Figura 1.7: Estrutura R-3m (KORTHAUER, 2018)



cobalto por átomos de níquel e alumínio, gerando óxidos ternários com fórmula química $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, chamados NCA (nickel cobalt aluminium).

Além do LCO, outros óxidos com a mesma estrutura cristalina podem ser obtidos a partir da fórmula $LiMO_2$, com $M = Ni, Mn$ e Al , sendo a estrutura LNO obtida para $M = Al$. Outros materiais ativos disponíveis possuem estrutura cristalina chamada *spinel* (grupo pontual $Fd-3m$), formados pela fórmula química LiM_2O_4 , com $M = Mn$ e Li . Para $M = Mn$, temos um material denominado LMO (lithium manganese oxide). Além de óxidos, alguns tipos de fosfatos podem ser utilizados como material ativo, com fórmula química $LiMPO_4$ e $M = Fe, Mn, Co, Ni$. Cada material possui parâmetros, estabilidade e custo de fabricação distintos, que devem ser profundamente analisados na hora da escolha de um material ativo, de modo a melhor satisfazer determinado propósito (KORTHAUER, 2018).

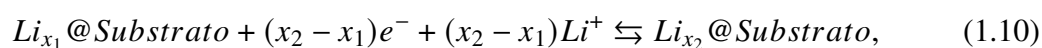
1.4.4 Materiais ativos para ânodos

As primeiras baterias secundárias comercializadas possuíam ânodo formado por folhas de lítio metálico, atingindo capacidades específicas muito altas (3.860 mAh/g). No entanto, este tipo de bateria possui problemas de ciclabilidade, devido a dissolução dos íons lítio do ânodo durante a descarga e a deposição de íons lítio no ânodo durante a recarga. Além disso, formação de depósitos de lítio no separador podiam resultar em problemas de segurança neste tipo de bateria.

Atualmente, o lítio metálico foi substituído por materiais capazes de armazenar o lítio, como por exemplo o grafite e outros materiais amorfos compostos por carbono. Nestes materiais, não existe perda de lítio e o processo de intercalação de lítio é completamente reversível, resultando em ânodos com maior ciclabilidade e mais seguros.

O processo de intercalação de lítio no material ativo do ânodo pode ser verificado experimentalmente através da medida de potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência de Li/Li^+ . São verificados diferentes platôs, conforme a concentração de íons lítio varia no material. Estes resultados para um material ativo de grafite pode ser visto esquematicamente na figura 1.8 a), que mostra como o potencial de eletrodo varia de 0 até cerca de 0,24 V, conforme a variação da concentração de íons de lítio. Resultados experimentais durante o processo de carga/descarga da bateria são mostrados na figura 1.8 b) e c), para o primeiro e segundo ciclo da bateria, respectivamente.

Os platôs no potencial de eletrodo em função da concentração de íons lítio podem ser obtidos teoricamente através de cálculos de primeiros princípios. Dada uma semi-reação em relação a um eletrodo de referência Li/Li^+ :



onde $Li_x@Substrato$ representa x átomos de lítio adsorvidos no substrato. O potencial de circuito aberto (open circuit voltage, ou OCV) entre os sistemas $Li_{x_1}@Substrato$ e

$Li_{x_2}@Substrato$ é dado pela seguinte expressão:

$$OCV(V) = \frac{-(E[Li_{x_2}@Substrato] - E[Li_{x_1}@Substrato] - (x_2 - x_1)E[Li_{BCC}])}{(x_2 - x_1)e} \quad (1.11)$$

onde $E[X]$ é a energia do sistema X e $E[Li_{BCC}]$ é a energia de um átomo de lítio obtido na estrutura cúbica de corpo centrado.

Além do grafite e compostos amorfos de carbono, outros materiais têm sido estudados para compor o material ativo do ânodo, entre eles o titanato de lítio (LTO), ligas de silício, compósitos C/Si e C/Sn, cada material possuindo características próprias. Estas características estão resumidas na figura 1.9 (KORTHAUER, 2018).

Figura 1.8: a): Potencial vs Li/Li^+ em função da concentração de íons lítio na estrutura (estágio I, II e III) no sistema Li_xC_6 ; b) e c): medida do potencial de carga/descarga em uma bateria para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente. Adaptado de (KORTHAUER, 2018).

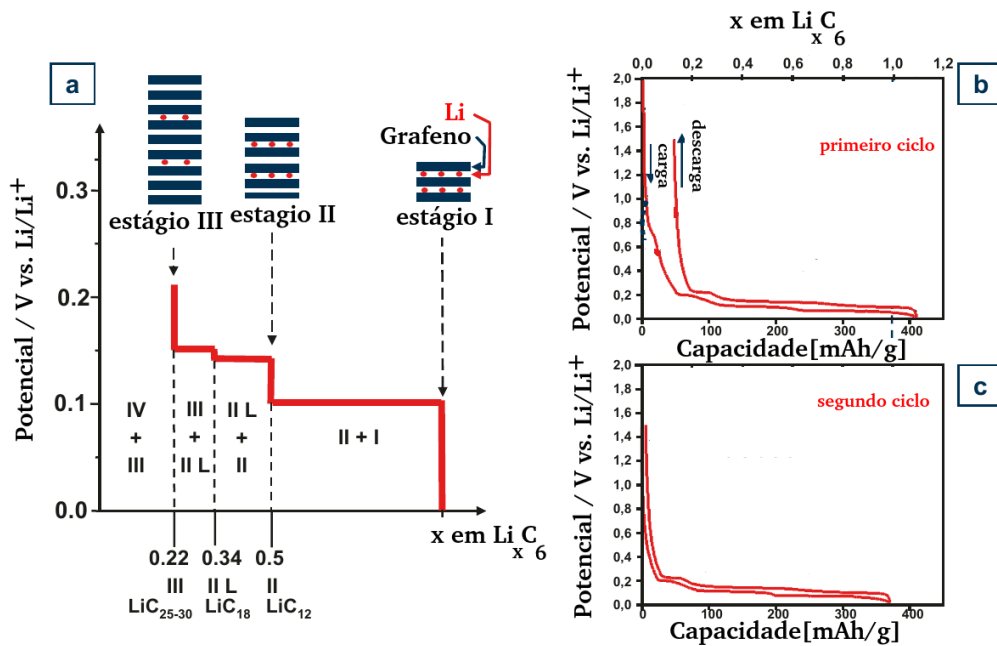


Figura 1.9: Tabela comparando energia, potência, tempo de serviço e segurança de diversos materiais ativos para ânodos em baterias de íons lítio, com o número de + e - indicando melhor e pior performance do material em relação ao requisito apresentado na tabela. Adaptado de(KORTHAUER, 2018).

Característica	Energia	Potência	Tempo	Segurança
Material Ativo				
Grafite sintético	++	+	+	+
Grafite natural	++	+	0	0
Carbono amorfo	0	++	++	++
Titanato de lítio	--	+++	+++	++++
Compósito de C/Si	+++	+	-	0
Ligas de silício	++++	+	--	-
Lítio	++++	-	-	--

1.5 Utilização de cálculos teóricos de estrutura eletrônica na busca por materiais nanoestruturados para aplicação em produção de energia

Como vimos, o mercado envolvendo a geração e armazenamento de energia renovável é um dos mais ativos e de maior impacto para o modelo atual de nossa sociedade e enormes esforços têm sido dispendidos para aumentar-se a eficiência e longevidade de dispositivos que permitem gerar e armazenar energia renovável e limpa. Além de estudos experimentais explorando as capacidades de diferentes materiais em realizar tarefas relacionadas à geração e armazenamento de energia renovável e limpa, cálculos teóricos complementam e expandem o ferramental disponível na busca por soluções a estas questões tão prementes.

Dentre os materiais mais promissores para aplicações em equipamentos para geração e armazenamento de energia, dentre muitas outras aplicações, os nanomateriais destacam-se tanto pela enorme variedade de possibilidades de combinações de materiais quanto pela gigantesca diversidade de formas e tamanhos com que estes materiais podem

ser estruturados.

Dentre as metodologias teóricas existentes para o estudo de materiais, os cálculos de primeiros princípios são os que mais se aplicam ao estudo de materiais de dimensões reduzidas, pois aliam grande precisão numérica com tratamento atomístico dos materiais estudados. Métodos de primeiros princípios são capazes de descrever intimamente a estrutura eletrônica e estrutural de materiais, permitindo descrever um grande número de propriedades de grande relevância no estudo de materiais com possível aplicabilidade na geração e armazenamento de energia renovável e limpa.

Dentre os métodos de estrutura eletrônica disponíveis, a teoria do funcional da densidade (DFT) é um dos métodos mais bem sucedidos e extensivamente utilizados atualmente, além de possuir uma versatilidade que permite o uso da teoria em áreas como a biologia, mineralogia entre outras áreas (CAPELLE, 2006).

Na busca de materiais nanoestruturados para a utilização como eletrodos em reações de HER fotoeletroquímica e eletroquímica, cálculos de DFT podem ser utilizados para obter a energia de adsorção do hidrogênio na superfície do material (ΔE_H), e com isso a obtenção da energia livre de adsorção (ΔG_H^*). Com isso, buscam-se alternativas mais baratas do que os metais nobres que possuem boa performance neste tipo de reação, como a platina. Recentemente foi investigado, por exemplo, o uso de Si_2BN (SINGH; CHAKRABORTY; AHUJA, 2019a) e um único átomo dispersado em TiO_2 na fase anatase (M_1/TiO_2 , com $M_1 = Pd, Pt, Rh, Ir$) (SONG et al., 2021) para esse propósito.

Também no campo de armazenamento de hidrogênio através do mecanismo de fisissorção, a DFT pode fornecer uma ferramenta poderosa na busca de materiais nanoestruturados para esse propósito. Cálculos precisos de energia de adsorção da molécula de hidrogênio H_2 na superfície dos materiais, bem como a variação da energia de ligação média conforme o aumento do número de moléculas de hidrogênio adsorvidas fornece a capacidade gravimétrica do material. Exemplos recentes desse tipo de estudo são: grafeno dopado com Co (BAKHSI; FARHADIAN, 2018), folhas de boro (ER;

WIJS; BROCKS, 2009) e monocamada de B_2 decorado com Li (LIU; LIU; ER, 2019).

No caso de materiais para aplicação em ânodos para baterias de metais alcalinos como o Li, cálculos de DFT fornecem a energia de adsorção e os sítios de adsorção do átomo de Li (ou outro metal alcalino), e com isso pode-se utilizar cálculos de Monte Carlo juntamente com a DFT para obter a estrutura mais estável do material nanoestruturado para uma dada cobertura de Li, e com isso obter os potenciais de circuito aberto do sistema entre diferentes coberturas. Recentemente, heteroestruturas de grafeno/fosforeno foram investigadas para esse fim (MANSOURI et al., 2022).

1.6 Objetivos

O objetivo desta tese é a utilização da teoria do funcional de densidade para o estudo teórico de primeiros princípios de materiais nanoestruturados aplicáveis na produção e armazenamento de hidrogênio e na composição de ânodos em baterias de lítio (Li). Os objetivos específicos são listados abaixo:

- Comparação do parâmetro Δ_G^* , necessário para caracterizar a HER, obtidos para nanotubos de dicalcogenetos e metais de transição e suas respectivas monocamadas (WS_2 e WSe_2), bem como a comparação entre os resultados deste parâmetro para os nanotubos puros e uma e um nanotubo formado de uma liga ternária ($WSSe$). Além disso, o gap de energia desses materiais fornece informações sobre a barreira Schottky formada quando um material semiconductor entra em contato com um material metálico, que possui importante implicação prática durante a HER;
- Investigação da utilização de nanotubos de fosfato de boro (boron phosphide nanotube ou BPNT) decorados com Li para armazenamento de gás hidrogênio (H_2). Esse estudo envolveu a adsorção de vários átomos de Li na superfície externa do BPNT e o cálculo de energia de adsorção média da molécula de H_2 para 1 até 4 moléculas de H_2 adsorvidas em cada átomo de Li, resultando em um valor para a

cacidade gravimétrica do material;

- Investigação das propriedades do alótropo α_1 da monocamada de BNP_2 para compor o material do ânodo em baterias de Li. Para isso, foram obtidos os sítios de adsorção mais estáveis do átomo de Li, a obtenção de diferentes estruturas com diferentes coberturas de Li, resultando no cálculo da OCV. A condutividade iônica do átomo de Li no material foi obtido através do cálculo da energia de ativação em cálculos de difusão, para dois caminhos diferentes na monocamada. Além disso, o uso de uma bicamada de BNP_2 com diferentes coberturas de Li, contendo átomos de Li adsorvidos entre as camadas e acima da bicamada foi também estudado, e a OCV foi também calculada.

2 METODOLOGIA

2.1 Fundamentos

2.1.1 O Problema de muitos corpos em mecânica quântica

Todas as informações de um sistema quântico estão contidas na função de onda $\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t)$ que descreve o sistema, cuja evolução temporal para o caso não relativístico satisfaz a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, escrito como (MARTIN, 2020):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{2M_i} + \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \sum_{k=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} + \quad (2.2)$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^M \sum_{l=1}^M \frac{Z_i Z_l e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_l|}, \quad (2.3)$$

ou, em uma notação mais compacta:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}, \quad (2.4)$$

onde M_i , \vec{R}_i e Z_i são, respectivamente, a massa, a posição e o número atômico do núcleo i . Os termos m_e e \vec{r}_j são a massa do elétron e a posição do elétron j . O termo ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e é a carga do elétron e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Os dois primeiros termos do Hamiltoniano correspondem à soma das energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. O terceiro termo fornece a energia de interação núcleo-elétron, e os últimos termos fornecem as energias de

interação entre os elétrons e entre os núcleos, respectivamente. Os operadores momento \vec{p}_a no Hamiltoniano assumem a forma funcional $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_a$, onde $\vec{\nabla}_a$ é o operador gradiente, que em coordenadas cartesianas é dado por:

$$\vec{\nabla}_a = \left(\frac{\partial}{\partial x_a} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y_a} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z_a} \hat{k} \right). \quad (2.5)$$

O Hamiltoniano descrito pela equação (2.2) é independente do tempo, sendo possível utilizar o método de separação de variáveis para reescrever a função de onda como um produto entre a sua função de onda espacial e sua parte temporal:

$$\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, t) = \Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\})\tau(t), \quad (2.6)$$

A substituição da função de onda (2.6) na equação de Schrödinger (2.1) resulta em duas equações, uma temporal e uma dependente das coordenadas espaciais. A equação temporal tem solução geral dada por:

$$\tau(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (2.7)$$

onde E é a constante de separação. A equação de coordenadas espaciais se torna uma equação de auto-valores:

$$\hat{H}\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}) = E\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}), \quad (2.8)$$

chamada equação de Schrödinger independente do tempo, onde a constante de separação E é o autovalor do Hamiltoniano e, conseqüentemente, a energia total do sistema. Como o Hamiltoniano é um operador hermitiano, pode-se mostrar que o conjunto de soluções (2.6) forma uma base para o espaço onde existem as soluções que representam o estado do sistema, de modo que toda a solução da equação de Schrödinger pode ser escrita como uma combinação linear destas soluções específicas que formam o conjunto de base.

O restante das equações utilizadas neste trabalho será escrita em unidades atômicas, com o objetivo de simplificar a notação. Nesse sistema, a unidade de comprimento é o

Bohr (1 Bohr = 0.529177 Å), a unidade de energia é o Hartree (1 Hartree equivale a 2 vezes a energia do estado fundamental do hidrogênio), $4\pi\epsilon_0$ é igual a 1, e o módulo da carga do elétron, a massa do elétron e a constante de Planck são iguais a unidade.

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em um importante instrumento no cálculo de estrutura eletrônica, pois permite o desacoplamento da função de onda espacial em um produto de uma função de onda das coordenadas eletrônicas e uma função de onda das coordenadas nucleares, no qual a função de onda eletrônica depende apenas parametricamente das coordenadas nucleares.

Começa-se notando que o parâmetro $1/M_i$ torna o termo da energia cinética nuclear no Hamiltoniano (2.2) muito pequeno em comparação com os outros termos no Hamiltoniano, permitindo que \hat{T}_n seja tratado como uma pequena perturbação e as variáveis nucleares $\{\vec{R}_i\}$ tornem-se parâmetros na solução da parte eletrônica do sistema. Com esta aproximação, o termo de interação elétron-núcleo passa a ter somente as coordenadas eletrônicas como variáveis, e o Hamiltoniano pode ser separado em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.9)$$

onde \hat{H}_e é o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_j\}) + \hat{V}_{e-n}(\{\vec{R}_i\}\{\vec{r}_j\}), \quad (2.10)$$

e \hat{H}_n é o Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\}). \quad (2.11)$$

Busca-se inicialmente os autoestados do Hamiltoniano eletrônico em um campo nuclear fixo (BAYM, 2018):

$$\hat{H}_e \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\}) = [\epsilon_m(\{\vec{R}_i\}) - \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\})] \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}\{\vec{R}_i\}), \quad (2.12)$$

onde $[\epsilon_m(\{\vec{R}_i\}) - \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_i\})]$ é o autovalor de \hat{H}_e e $\psi_m^e(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\})$ é a função de onda eletrônica. A notação $(\{\vec{R}_i\})$ em $\epsilon_m(\{\vec{R}_i\})$ serve para mostrar que essa energia depende parametricamente das coordenadas nucleares, e o subíndice m indica as diferentes autofunções do Hamiltoniano eletrônico.

A função de onda espacial (equação 2.6) pode ser reescrita (BAYM, 2018):

$$\Phi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}) = \sum_m \psi_m^e(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}) \psi_m^n(\{\vec{R}_i\}), \quad (2.13)$$

onde $\psi_m^n(\{\vec{R}_i\})$ é a função de onda nuclear. Substituindo (2.13) em (2.8), multiplicando pelo lado esquerdo o termo $\psi_k^{e*}(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\})$ e integrando em $\{\vec{r}_j\}$ obtêm-se:

$$[\hat{T}_n + \epsilon_k(\{\vec{R}_i\})] \psi_k^n(\{\vec{R}_i\}) = E \psi_k^n(\{\vec{R}_i\}) - \sum_m A_{km} \psi_m^n(\{\vec{R}_i\}), \quad (2.14)$$

onde o termo $\sum_m A_{km} \psi_m^n(\{\vec{R}_i\})$ mistura as diferentes funções de onda eletrônicas, sendo frequentemente tratado como uma perturbação (BAYM, 2018). A equação (2.14) então resolve a função de onda nuclear, onde a energia $\epsilon_k(\{\vec{R}_i\})$, obtida da solução da função de onda eletrônica, age como uma espécie de “energia potencial” que mantém a coesão dos núcleos atômicos do sistema.

A separação da função de onda espacial nas suas componentes eletrônicas e nucleares facilita a solução dos cálculos, pois elimina a interdependência entre as coordenadas eletrônicas e nucleares. No entanto, o termo de interação elétron-elétron na equação (2.10) ainda deixa a equação (2.12) impossível de ser resolvida analiticamente, a não ser por raras exceções. Vários métodos foram propostos ao longo dos anos na tentativa de resolver o problema, um deles sendo a Teoria Funcional da Densidade (DFT), que será vista mais adiante.

Para simplificar a notação a função de onda eletrônica será, a partir de agora, simplesmente escrita como $\psi(\vec{r}_i)$ e o Hamiltoniano eletrônico será \hat{H} .

2.1.3 Teorema Hellmann-Feynman

Dado um sistema quântico qualquer, a energia total do sistema depende, em geral, de uma série de parâmetros necessários para a descrição do sistema como, por exemplo, as posições das partículas que o compõe. Especificamente, em um sistema contendo elétrons e núcleos atômicos interagentes, a força que atua sobre um núcleo I está relacionada com a posição \vec{R}_I deste núcleo atômico através da equação:

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I} \quad (2.15)$$

e a derivada pode se escrita por (MARTIN, 2020) (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer):

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_I} \right| \psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \vec{R}_I} \left| \hat{H} \right| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \psi}{\partial \vec{R}_I} \right\rangle - \frac{\partial E_{n-n}}{\partial \vec{R}_I}, \quad (2.16)$$

onde E_{n-n} corresponde a energia de repulsão entre todos os pares de núcleos atômicos do sistema. O fato de que a função de onda do estado fundamental ψ minimiza a energia do sistema, em função de todos os parâmetros do Hamiltoniano faz com que o segundo e terceiro termos do lado direito da expressão acima se cancelem. A derivada do Hamiltoniano eletrônico \hat{H} em função de \vec{R}_I elimina todos os termos cinéticos e os termos de repulsão coulombiana eletrônica, sobrando apenas a derivada de \hat{V}_{ext} e obtemos a seguinte expressão para as forças (MARTIN, 2020):

$$\vec{F}_I = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{V}_{ext}}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \frac{\partial E}{\partial \vec{R}_I} = -\int \rho(\vec{r}) \frac{\partial \hat{V}_{ext}}{\partial \vec{R}_i} d^3r - \frac{\partial E_{n-n}}{\partial \vec{R}_I}, \quad (2.17)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do sistema. Pode-se mostrar que a equação acima pode ser escrita como a carga do núcleo i multiplicada pelo campo elétrico total gerado

na posição do núcleo i pelos outros núcleos e por todos os elétrons do sistema. Desta forma, fica provado que o cálculo da força nos átomos é completamente determinado pela densidade eletrônica, se esta densidade eletrônica for obtida através da função de onda no estado fundamental.

2.2 Aproximações de elétrons-independentes

As aproximações elétron-independentes são assim definidas por não considerarem correlações eletrônicas (MARTIN, 2020)(a ser definido posteriormente) no cálculo das funções de onda e de seus correspondentes observáveis físicos de um sistema quântico. No entanto, estas aproximações possuem importância histórica por serem os primeiros métodos a descrever de maneira quantitativa a estrutura eletrônica de sistemas contendo muitos elétrons.

2.2.1 Método de Hartree

No método de Hartree, a função de onda eletrônica total para um sistema de N elétrons é definida como sendo um produto de N orbitais monoelétrônicos (SZABO; OSTLUND, 2012):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_\alpha(\vec{r}_1)\phi_\beta(\vec{r}_2)\dots\phi_\gamma(\vec{r}_n). \quad (2.18)$$

Utilizando a função de onda 2.18 e encontrando o valor esperado do Hamiltoniano $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, encontra-se a seguinte expressão para a energia total do sistema:

$$E_H = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \right] \phi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \int \frac{|\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.19)$$

Para minimizar a energia do sistema, recorre-se ao cálculo variacional e ao método dos multiplicadores de Lagrange, impondo a seguinte condição de ortonormalidade:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3r = \delta(i - j), \quad (2.20)$$

resultando na seguinte equação integro-diferencial para os orbitais monoelétrônicos:

$$\hat{H}_{eff} \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.21)$$

onde:

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H \quad (2.22)$$

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.23)$$

$$\hat{V}_H = \sum_{j, j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.24)$$

onde \hat{V}_{eff} é o potencial efetivo que age sobre os elétrons, \hat{V}_{ext} é o potencial externo e depende apenas da carga e das posições dos núcleos e \hat{V}_H é chamado de potencial de Hartree e corresponde a interação repulsiva coulombiana entre um elétron e o campo médio gerado por todos os outros elétrons. Desta forma, o problema de resolver a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons interagentes é substituída por um problema onde é necessário resolver um conjunto de N equações integro-diferenciais tipo Schrödinger um único elétron, submetidos a um potencial efetivo \hat{V}_{eff} proveniente da interação coulombiana com os núcleos e com o restante dos elétrons. Como o potencial efetivo depende da solução de todos os outros orbitais monoelétrônicos, faz-se necessário resolver estas equações de maneira autoconsistente. Uma vez resolvidas as equações integro-diferenciais, a função de onda $\psi([\vec{r}_i])$ é obtida através produto de N orbitais monoelétrônicos correspondentes aos autovalores mais baixos, cada um deles ocupado por no máximo dois elétrons devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Multiplicando a equação 2.21 por $\phi_i^*(\vec{r})$ e integrando em \vec{r} , isola-se o autovalor ϵ_i da equação diferencial para os orbitais monoelétrônicos. Comparando-se com a equação 2.19, concluímos que a energia total do sistema no método de Hartree é simplesmente a soma dos autovalores dos orbitais monoelétrônicos:

$$E_H = \sum_i^N \epsilon_i \quad (2.25)$$

2.2.2 Método de Hartree-Fock

No método de Hartree-Fock, a função de onda para um sistema de N elétrons é descrita por um determinante de Slater (SZABO; OSTLUND, 2012; MARTIN, 2020):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Phi_\alpha(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_\alpha(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \Phi_\beta(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Phi_\beta(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_\beta(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_\gamma(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Phi_\gamma(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_\gamma(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

que satisfaz automaticamente a propriedade de antissimetria da função de onda quando duas partículas são permutadas, que é uma condição necessária no tratamento de um sistema composto de partículas indistinguíveis que obedecem a estatística de Fermi-Dirac. As funções $\Phi_\alpha, \Phi_\beta, \dots, \Phi_\gamma$ são chamadas de orbitais de spin, e são o produto de um orbital monoelétrônico e um estado de spin da partícula ($\Phi_\alpha(\vec{r}_1, \sigma_1) = \phi_\alpha(\vec{r}_1)^{\sigma_1} \chi_\alpha(\sigma_1)$). O valor esperado do Hamiltoniano é dado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \sum_{i,\sigma} \int \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \right] \phi_i^\sigma(\vec{r}) d^3r \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int \frac{|\phi_i(\vec{r})^{\sigma_i}|^2 |\phi_j(\vec{r}')^{\sigma_j}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \frac{\phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_j^{\sigma*}(\vec{r}') \phi_j^\sigma(\vec{r}) \phi_i^\sigma(\vec{r}')^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Comparando a energia no método de Hartree-Fock com o método de Hartree, nota-se que aparece um novo termo de energia chamado energia de troca (exchange). Isto é uma consequência do uso de um determinante de Slater na construção da função de onda. Uma contribuição de auto-energia aparece no segundo termo (energia de Hartree) da expressão, pois estamos permitindo que $i=j$ no somatório, o que equivale a uma repulsão coulombiana de um elétron com ele mesmo, o que não faz sentido físico. No entanto, esta singularidade é completamente cancelado quando $i=j$ no terceiro termo da expressão.

Novamente, minimizando a energia total em termos dos orbitais de spin, utilizando-se o cálculo variacional e o método dos multiplicadores de Lagrange, utilizando a condição de ortonormalidade entre os orbitais de spin, obtemos as equações de Hartree-Fock:

$$\hat{H}_{eff} \phi_i^\sigma(\vec{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(\vec{r}) \right] \phi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.28)$$

onde

$$\hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_x^{i,\sigma}(\vec{r}), \quad (2.29)$$

e o termo novo $\hat{V}_x^{i,\sigma}(\vec{r})$ é dado por:

$$\hat{V}_x^{i,\sigma}(\vec{r}) = - \sum_j \phi_j^{\sigma*}(\vec{r}') \phi_i^\sigma(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\phi_j^\sigma(\vec{r})}{\phi_i^\sigma(\vec{r})} \quad (2.30)$$

e depende do somatório apenas sobre orbitais com o mesmo spin. As equações de Hartree-Fock são um conjunto de equações integro-diferenciais e devem, da mesma forma que o método de Hartree, ser resolvidas de maneira autoconsistente. No entanto, a energia total não pode ser escrita simplesmente como uma soma dos autovalores do hamiltoniano associados aos orbitais de um elétron.

2.3 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade é um dos métodos mais utilizados atualmente em cálculos de sistemas eletrônicos quânticos. A aplicabilidade da teoria vai desde o estudo de ligações químicas até o cálculo de bandas de um sólido, bem como em áreas da biologia, engenharia, mineralogia e afins (CAPELLE, 2002). O grande atrativo da DFT é que ela substitui a função de onda, que é uma função complexa com $3N$ variáveis espaciais e sem interpretação física direta, pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que é uma função com interpretação física direta e dependente de apenas 3 variáveis espaciais, na qual estão contidas todas as informações do sistema.

A princípio, pode parecer estranho que a função densidade, matematicamente mais simples, possua as mesmas informações que a função de onda. Entretanto, o artigo publicado por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964a) mostrou que, da mesma maneira que a densidade é um observável obtido a partir da função de onda, a função de onda no estado fundamental pode ser obtida da densidade, ou seja, as duas são equivalentes. E uma função de onda no estado fundamental gera, univocamente, uma densidade do estado fundamental, e vice-versa.

No artigo publicado por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965a), um ano depois do artigo de Hohenberg e Kohn, mostra-se métodos práticos de solução de problemas eletrônicos utilizando DFT.

2.3.1 Teoremas

Os teoremas a seguir, enunciados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964a), provam que a função pode ser utilizada como quantidade fundamental na descrição de sistemas de muitos elétrons.

- Teorema 1 (KOHANOFF, 2006): O potencial externo é univocamente determinado pela densidade eletrônica, além de uma constante aditiva.

Prova: Supõe-se dois potenciais externos diferentes $\hat{V}_{ext}^1(\vec{r})$ e $\hat{V}_{ext}^2(\vec{r})$ que geram dois Hamiltonianos diferentes \hat{H}^1 e \hat{H}^2 respectivamente, com funções de onda no estado fundamental $\phi^1(\vec{r})$ e $\phi^2(\vec{r})$, tal que $|\phi^1(\vec{r})|^2 = |\phi^2(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$. Os valores esperados de energia desses Hamiltonianos são $E_0^1 = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle$ e $E_0^2 = \langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle$. O valor esperado de \hat{H}^1 em qualquer função de onda que não seja $\phi^1(\vec{r})$ deve, necessariamente, levar a uma energia maior que E_0^1 . O mesmo ocorre para o Hamiltoniano \hat{H}^2 . Então:

$$\langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle < \langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle = \langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle + \langle \phi^2 | \hat{H}^1 - \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle. \quad (2.31)$$

Da mesma maneira:

$$\langle \phi^2 | \hat{H}^2 | \phi^2 \rangle < \langle \phi^1 | \hat{H}^2 | \phi^1 \rangle = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle + \langle \phi^1 | \hat{H}^2 - \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle, \quad (2.32)$$

mas, como $\hat{H}^1 - \hat{H}^2 = \hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})$, então as equações (2.31) e (2.32) podem ser reescritas:

$$\begin{aligned} E_0^1 &< E_0^2 + \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})] d^3r; \\ E_0^2 &< E_0^1 - \int \rho(\vec{r}) [\hat{V}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^2(\vec{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.33)$$

e, somando as equações em (2.33), obtêm-se que $(E_0^1 + E_0^2) < (E_0^1 + E_0^2)$, ou seja, a suposição de uma mesma função $\rho(\vec{r})$ para os dois termos em (2.33) resulta em uma expressão absurda. As densidades devem ser diferentes sempre que os potenciais externos forem diferentes.

- Teorema 2 (KOHANOFF, 2006): Consideraremos $\rho'(\vec{r})$ uma densidade não negativa normalizada em N. Definindo uma energia variacional E_v como um funcional da densidade pela expressão:

$$E_v[\rho'] = \langle \phi[\rho'] | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \phi[\rho'] \rangle + \int \rho'(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.34)$$

onde ϕ é a função de onda no estado fundamental obtida de $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, e sendo $\rho(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental obtida do mesmo, então, se $E_0 = E_v[\rho]$, tem-se:

$$E_0 < E_v[\rho'], \quad (2.35)$$

com $\rho(\vec{r}) \neq \rho'(\vec{r})$.

Prova: Considere $\phi^1(\vec{r})$ e $\phi^2(\vec{r})$ os estados fundamentais dos Hamiltonianos \hat{H}^1 e \hat{H}^2 , respectivamente. Então:

$$E_0 = \langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle < \langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle. \quad (2.36)$$

Sendo $\rho(\vec{r})$ e $\rho'(\vec{r})$ as densidades obtidas de $\phi^1(\vec{r})$ e $\phi^2(\vec{r})$, respectivamente. Como $\phi^1(\vec{r})$ é obtido univocamente de $\rho(\vec{r})$, então o valor esperado da energia $\langle \phi^1 | \hat{H}^1 | \phi^1 \rangle$ pode ser escrito como um funcional de $\rho(\vec{r})$ e $\langle \phi^2 | \hat{H}^1 | \phi^2 \rangle$ pode ser escrito como um funcional de $\rho'(\vec{r})$. Então, pela equação (2.36):

$$E_0 = E_v[\rho] < E_v[\rho']. \quad (2.37)$$

Uma maneira de visualizar a relação entre a densidade eletrônica e o potencial externo é dada pelo teorema de Kato (CAPELLE, 2002). Este teorema mostra que, para potenciais coloumbianos, a densidade eletrônica possui uma singularidade na posição dos núcleos:

$$Z_i = -\frac{a_0}{2\rho(\vec{r})} \left. \frac{d\rho(\vec{r})}{dr} \right|_{r \rightarrow R_i}. \quad (2.38)$$

Dessa forma, o conhecimento da densidade revela não só posição dos núcleos (pela identificação de suas singularidades) mas também o número atômico desses núcleos.

Os teoremas mostrados nessa seção não apresentam uma expressão analítica explícita da energia como um funcional da densidade. Também não apresentam nenhum método efetivo de encontrar a forma dessas densidades. As respostas para estas questões serão dadas nas próximas seções.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

O funcional da energia em DFT é escrito como (KOHN; SHAM, 1965b):

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.39)$$

onde:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3r, \quad (2.40)$$

descreve a energia cinética para um sistema de partículas não interagentes;

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'; \quad (2.41)$$

é a energia de Hartree, que descreve a interação eletrostática entre os elétrons e

$$U_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3r; \quad (2.42)$$

com

$$\hat{v}_{ext} = - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.43)$$

é o valor esperado da energia de interação eletrostática entre os elétrons e núcleos. O termo $E_{xc}[\rho]$ é chamado funcional de troca e correlação, que inclui de forma aproximada as interações de troca e correlação, que são interações de muitos corpos. Além disso, o funcional de troca e correlação inclui correções no termo de energia cinética. Vários funcionais de troca e correlação foram propostos ao longo dos anos, sendo os mais conhecidos o LDA (Local Density Approximation) e o GGA (Gradient Generalized Approximation).

O próximo passo é minimizar a energia em relação a densidade eletrônica (2.39) assumindo a ortonormalidade entre os orbitais monoelétrônicos:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3r = \delta(i - j), \quad (2.44)$$

com a restrição de que a integral da densidade seja igual ao número de elétrons:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N, \quad (2.45)$$

com $\rho(\vec{r})$ sendo obtida através dos orbitais monoelétrônicos a partir de:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.46)$$

Utilizando o cálculo variacional, encontra-se:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E_{KS}[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right\} = \int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \hat{V}_{eff}^{KS} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right\} = 0, \quad (2.47)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange, identificado como o potencial químico do sistema, e V_{eff}^{KS} sendo dado por:

$$\hat{V}_{eff}^{KS} = \hat{V}_{ext}(\hat{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (2.48)$$

com o potencial de exchange e correlação ($\hat{V}_{xc}(\hat{r})$) sendo definido como:

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = \frac{\partial(\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho])}{\partial\rho(\vec{r})}. \quad (2.49)$$

As soluções de (2.47) levam a seguinte expressão:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{KS} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.50)$$

onde as autofunções de (2.50) são chamadas de orbitais de Kohn-Sham. As equações (2.46), (2.48) e (2.50) são as equações de Kohn-Sham, e devem ser resolvidas de maneira autoconsistente, de acordo com os seguintes passos:

- Proposta de uma função densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ inicial;
- Substituição da função densidade eletrônica em (2.48), resultando no potencial efetivo \hat{V}_{eff} ;
- Resolução da equação (2.50), obtendo-se os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r})$;
- Cálculo da nova função densidade eletrônica através da equação (2.46);

- Comparação da nova função de densidade com a anterior. Se o critério de convergência estabelecido for atingido, o cálculo autoconsistente é concluído;
- Se o critério de convergência não for satisfeito, encontra-se uma nova função densidade, escrita como uma combinação linear da densidade antiga com a calculada através de (2.46), e reiniciam-se os cálculos.

Uma vez satisfeito o critério de convergência na densidade eletrônica, encontra-se a energia total, fazendo $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \hat{V}_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \hat{V}_H(\vec{r}) - \hat{V}_{xc}(\vec{r})$ e substituindo em (2.39):

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{eff}(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{xc}(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho]. \quad (2.51)$$

Pode-se ainda encontrar uma expressão para o autovalor ϵ_i multiplicando (2.50) por $\phi_i^*(\vec{r})$ pelo lado esquerdo, integrando e somando em i , obtendo:

$$\sum_i \epsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{eff}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.52)$$

substituindo (2.52) em (2.51), obtêm-se:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{xc}(\vec{r}) d^3r + E_{xc}[\rho]. \quad (2.53)$$

2.3.3 Sistemas com polarização de spin

Considerando sistemas com polarização de spin, pode-se separar a densidade eletrônica em suas componentes em spin up e down (MARTIN, 2020):

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.54)$$

e a equação de Kohn-Sham (2.50) se torna:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{KS} \right] \phi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s}(\vec{r}), \quad (2.55)$$

onde o subíndice s denota spin. A energia total (2.53) pode ser reescrita:

$$E_{KS}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] = \sum_{i,s} \epsilon_{i,s} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{xc}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] d^3r + E_{xc}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}]. \quad (2.56)$$

A teoria funcional da densidade para sistemas com polarização de spin considera a componente z do spin como sendo um bom número quântico, o que não é sempre o caso (KOHANOFF, 2006)

2.3.4 Funcionais de troca e correlação: aproximação da densidade local (LDA)

Para encontrar a energia total do sistema, precisa-se resolver as equações de Kohn-Sham. No entanto, não se conhece uma forma analítica exata para a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Um dos métodos de solução para o problema é a aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação, escreve-se o funcional de troca e correlação como (MARTIN, 2004):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho] d^3r, \quad (2.57)$$

onde $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ é o termo de densidade de energia de troca e correlação em um sistema de elétrons homogêneo. Esse termo pode ser escrito como uma soma entre as componentes de correlação e de troca:

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho] = \epsilon_x^{hom}[\rho] + \epsilon_c^{hom}[\rho]. \quad (2.58)$$

De acordo com (2.49):

$$\hat{V}_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{xc}^{hom}[\rho])}{\partial \rho} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.59)$$

No modelo do sistema de elétrons homogêneo, as cargas nucleares são substituídas por uma densidade de cargas positivas de fundo e a expressão para a densidade de troca é escrita como:

$$\epsilon_k = \frac{1}{2} k^2 + \frac{k_f}{\pi} f(x), \quad (2.60)$$

onde:

$$f(x) = -\left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right), \quad (2.61)$$

e $x = k/k_f$. O termo $\frac{k_f}{\pi} f(x)$ é a energia de troca obtida para o modelo de gás de elétrons homogêneo. Desta maneira, o valor da energia de troca por elétron é $k_f/2\pi$ (o termo $1/2$ surge para evitar a dupla contagem) multiplicado pelo valor médio de $f(x)$, que é $-3/2$. Assim, a energia de troca por elétron é dada por:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho] = -\frac{3k_f}{4\pi} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.62)$$

Diversos modelos foram desenvolvidos para o termo de correlação no sistema de gás de elétrons homogêneo. O mais antigo foi proposto por Wigner (WIGNER, 1934), onde a densidade de energia de correlação é dada por:

$$\epsilon_c^{hom}[\rho] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}, \quad (2.63)$$

onde $r_s = 3/4\pi\rho(\vec{r})$. Existem modelos mais sofisticados para o tratamento do termo de correlação para o modelo de gás de elétrons homogêneo, como o de Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) e Vosko, Wilk e Nussair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980).

A LDA fornece bons resultados nos seguintes casos:

- Sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, como alguns metais (LEE, 2016);
- Cálculos de ângulo e tamanho de ligação, frequências vibracionais, constantes elásticas, e frequências de fônons para sistemas que possuem ligações covalentes, iônicas ou metálicas; (KOHANOFF, 2006):
- A LDA prevê corretamente algumas propriedades químicas como potenciais de ionização (KOHANOFF, 2006).

Apesar de popular e utilizada por várias décadas, a LDA vem sendo trocada por métodos mais precisos, como os métodos GGA (aproximação do gradiente generalizado). Dentre os problemas na utilização da LDA, destacam-se:

- A densidade eletrônica na região nuclear (incluindo a camada de valência) não é bem reproduzida. A consequência é que os níveis de energia para os elétrons no átomo, obtidas pela aproximação LDA, são maiores que os valores obtidos pelo método de Hartree-Fock e experimentalmente. Esse problema também ocorre no tratamento de aglomerados atômicos e moléculas (KOHANOFF, 2006);
- Subestima o valor do gap, podendo apresentar valores 50% menores que o experimental. No caso do germânio por exemplo, a LDA não resulta em gap algum (LEE, 2016);
- A aproximação é falha em sistemas que envolvem ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals (LEE, 2016);
- A LDA não apresenta a precisão química (1 kcal/mol) necessária no tratamento quantitativo preciso de dados envolvendo ligações químicas (CAPELLE, 2002);
- A LDA falha em tratar sistemas fortemente correlacionados, como óxidos de metais de transição. A LDA prediz, por exemplo, que o ferro e o cromo são materiais não magnéticos, sendo estes ferromagnético e antiferromagnéticos, respectivamente (LEE, 2016).

2.3.5 Funcionais de troca e correlação: aproximação de gradiente generalizado (GGA)

Na GGA, a energia de troca e correlação é um funcional que não depende apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente e derivadas de mais alta ordem da densidade. Assim, esse funcionais desse tipo podem ser escritos genericamente como (KOHANOFF, 2006):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho] F_{xc}[\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots] d^3r, \quad (2.64)$$

onde F_{xc} é chamado fator de intensificação, e é o termo responsável por modificar a LDA. Os termos de ordem mais baixa na expansão F_{xc} são escritos como:

$$F_{xc}(q, p) = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{73}{405}qp + Dp^2 + o(\nabla p^6), \quad (2.65)$$

onde:

$$p = \frac{|\nabla\rho|^2}{4(3\pi^2)^{2/3}\rho^{8/3}}; \quad (2.66)$$

e:

$$q = \frac{\nabla^2\rho}{4(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}}. \quad (2.67)$$

Os dois primeiros termos de (2.65) são conhecidos com exatidão, o terceiro é conhecido com uma precisão de 20% e o quarto é considerado como tendo $D = 0$ (KOHANOFF, 2006). Substituindo (2.65) em (2.64), obtêm-se, até segunda ordem:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int A_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})^{4/3}d^3r + \int C_{xc}[\rho]\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}}d^3r. \quad (2.68)$$

Ao longo dos anos, diversos modelos foram propostos para tratar o termo ϵ_{xc} , como por exemplo:

- Funcional de Langreth-Mehl (LANGRETH; MEHL, 1981): foi o primeiro modelo de GGA proposto, onde $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$ e:

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} - a \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \left(\frac{7}{9} + 18f^2 \right); \quad (2.69)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_c^{RPA} + a \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \left(2e^{-F} + 18f^2 \right), \quad (2.70)$$

com $F = b|\nabla\rho(\vec{r})|/\rho(\vec{r})^{7/6}$, $b = (9\pi)^{1/6}f$, $a = \pi/(16(3\pi^2)^{4/3})$ e $f = 0.15$.

- Funcional BLYP (BECKE, 1988): esse funcional foi desenvolvido para reproduzir conjuntos de dados experimentais. Os termos em ϵ_{xc} são dados por:

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} \left(1 - \frac{\beta}{2^{1/3}A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}(x)} \right); \quad (2.71)$$

$$\epsilon_c = -\frac{a}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\}, \quad (2.72)$$

onde $x = 2^{1/3} |\nabla \rho(\vec{r})| / \rho(\vec{r})^{4/3}$, $A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$, $\beta = 0.0042$ e $t_w = (1/8)(|\nabla \rho|^2 / \rho - \nabla^2 \rho)$

- **Funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996a):** Esse funcional foi proposto de forma a satisfazer várias condições sobre a densidade eletrônica, em detrimento de termos energéticos menos importantes. Nesse modelo, o fator de intensificação atua sobre o termo de troca, e é escrito como:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.73)$$

onde $\mu = 0.21951$, $s = |\nabla \rho(\vec{r})| / (2k_f \rho)$ e $k = 0.804$. Os valores de k e μ têm valores diferentes para outros modelos. Assim, a energia de troca no funcional PBE é:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{LDA}[\rho] F_x(s) d^3r. \quad (2.74)$$

A energia de correlação é dada por:

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_c^{LDA}(\rho, \xi) + H(\rho, \xi, t)] d^3r, \quad (2.75)$$

com:

$$H(\rho, \xi, t) = \frac{e^2 \gamma \phi^3}{a_0} \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.76)$$

onde:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{-\epsilon_c^{LDA}[\rho](\gamma \phi^3 e^2 a_0^{-1})} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.77)$$

e $t = |\nabla \rho(\vec{r})| / (2\phi k_s \rho)$, k_s é o número de onda de Thomas-Fermi, $\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}] / 2$, $\beta = 0.066725$ e $\gamma = 0.031091$ e ξ é a densidade de magnetização.

Existem ainda diversos outros funcionais GGA para a energia de troca e correlação. O funcional PBEsol é o funcional PBE com uma alteração nos parâmetros β e μ ,

modificados para melhorar os cálculos em sólidos. Uma revisão do funcional PBE foi proposto, chamado RPBE, onde ocorrem melhoras no tratamento de adsorções e sistemas com ligações de hidrogênio (KOHANOFF, 2006). Outros tipos de funcionais disponíveis são os Meta-GGAs, onde as energias de troca e correlação, além de possuírem dependência na densidade e nas derivadas espaciais das densidades, também possuem dependência na densidade de energia cinética $\tau(\vec{r})$:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.78)$$

Os funcionais Meta-GGAs também resultam em bons resultados, comparáveis com os melhores GGAs disponíveis (CAPELLE, 2002).

As diferenças entre os resultados obtidos a partir de funcionais GGA em relação ao LDA são as seguintes (KOHANOFF, 2006):

- Melhora na energia de ligação e na energia atômica;
- Melhora no tamanho de ligação e ângulos;
- Melhora relativa no tratamento de sistemas com ligações de hidrogênio;
- O valor de energia de gap calculada pela GGA tem uma melhora pouco significativa em relação a LDA;
- As constantes de rede de metais nobres como Ag, Au e Pt são superestimadas. Os valores obtidos pela LDA são mais próximos do experimental;
- A GGA obtém resultados que se aproximam da precisão química estabelecida (CAPELLE, 2002).

2.4 Ondas planas aumentadas (projector augmented waves ou PAWs)

Na resolução de problemas de estrutura eletrônica, verifica-se que as funções de onda dos elétrons de valência possuem um comportamento oscilatório muito rápido nas

regiões dos núcleos atômicos, fazendo-se necessário a utilização de muitas componentes de Fourier na sua descrição em termos de ondas planas, o que aumenta significativamente o custo computacional. No método PAW, as funções de onda de valência $|\Psi\rangle$ (também chamada all-electron) com caráter oscilatório são substituídas por uma função de onda suave $|\tilde{\Psi}\rangle$ em regiões esféricas concêntricas aos núcleos atômicos. Expandindo $|\Psi\rangle$ e $|\tilde{\Psi}\rangle$ em termos de uma base conhecida:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\Psi}_m\rangle, \quad (2.79)$$

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_m c_m |\Psi_m\rangle, \quad (2.80)$$

onde τ é uma transformação linear. Os coeficientes c_m são dados por um projetor $|\tilde{p}_m\rangle$ atuando na função de onda suave,

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.81)$$

e satisfazendo a condição de ortogonalidade:

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\Psi}_{m'} \rangle = \delta_{mm'}. \quad (2.82)$$

A partir destas definições, podemos escrever a transformação linear da seguinte forma:

$$\tau = 1 + \sum_m \left(|\Psi_{m'}\rangle - |\tilde{\Psi}_m\rangle \right) \langle \tilde{p}_m|. \quad (2.83)$$

O valor esperado do operador \hat{A} atuando na função de onda all-electron é dado por $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tau^\dagger \hat{A} \tau | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi} \rangle$, onde \tilde{A} é o respectivo operador que atua nas funções de onda suaves, e é escrito através seguinte expressão:

$$\tilde{A} = \hat{A} + \sum_{mm'} |\tilde{p}_m\rangle \left(\langle \Psi_m | \hat{A} | \Psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\Psi}_m | \hat{A} | \tilde{\Psi}_{m'} \rangle \right) \langle \tilde{p}_{m'}|. \quad (2.84)$$

Utilizando a equação acima, podemos escrever a densidade eletrônica pela seguinte soma:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) + \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \quad (2.85)$$

onde:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_i f_i |\tilde{\Psi}_i(\vec{r})|^2 \quad (2.86)$$

$$\rho^1(\vec{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\Psi}_m \rangle \Psi_m^*(r) \Psi_{m'}(r) \langle \tilde{\Psi}_{m'} | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (2.87)$$

$$\tilde{\rho}^1(\vec{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\Psi}_m \rangle \tilde{\Psi}_m^*(r) \tilde{\Psi}_{m'}(r) \langle \tilde{\Psi}_{m'} | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (2.88)$$

e f_i é o número de ocupação.

2.5 Expansão em ondas planas

Para resolver as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}^{KS} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) = \hat{H}_{eff} \phi_i(\vec{r}), \quad (2.89)$$

é necessário uma base matemática para expandir os orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r})$. A expansão destes orbitais em um conjunto de ondas planas:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle \quad (2.90)$$

é um método conveniente no tratamento de problemas no qual o sistema a ser estudado possui simetria de translação, fazendo com que os orbitais naturalmente satisfaçam as condições periódicas de contorno. Substituindo a equação 2.90 na equação 2.89, e

multiplicando o lado esquerdo por $\langle \vec{q}' |$, obtemos a equação tipo Schrödinger no espaço de Fourier:

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \hat{H}_{eff} | \vec{q} \rangle | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \epsilon_i \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}}, \quad (2.91)$$

onde o termo cinético contido no Hamiltoniano efetivo é dado por:

$$\langle \vec{q}' | -\frac{\nabla^2}{2} | \vec{q} \rangle = \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \quad (2.92)$$

Em um sistema cristalino, o potencial efetivo é periódico e pode ser descrito através da soma dos componentes de Fourier:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}}, \quad (2.93)$$

e os elementos de matriz são dados por:

$$\langle \vec{q}' | V_{eff} | \vec{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}-\vec{q}',\vec{G}_m}. \quad (2.94)$$

Definindo os vetores $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ e $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$, a equação tipo Schrödinger deve ser resolvida para cada \vec{k} e é escrita da seguinte forma:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}), \quad (2.95)$$

onde:

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \left\langle \vec{k} + \vec{G}_m \left| \hat{H}_{eff} \right| \vec{k} + \vec{G}_{m'} \right\rangle = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad (2.96)$$

3 RESULTADOS

3.1 Artigo 1: From monolayers to nanotubes: toward catalytic transition-metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction

Neste trabalho, utilizamos cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) para obter propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas e nanotubos de dicalcogenetos de metais de transição (WS_2 e WSe_2), bem como de nanotubo formado por uma liga ternária $WSSe$. Propriedades catalíticas destes materiais em reação de evolução de hidrogênio (hydrogen evolution reaction, ou HER) foram estudadas através do cálculo da energia livre adsorção do átomo de hidrogênio em diversos sítios de adsorção, e os resultados obtidos para as monolayers e para os nanotubos foram comparados.

Verificou-se que os nanotubos apresentam energia de gap menores que as monocamadas, o que resulta em uma melhora nos contatos elétricos entre o material e os condutores metálicos devido a redução da barreira Shottky. Além disso, os valores da energia livre de adsorção do átomo de hidrogênio são mais próximas de zero nos nanotubos, indicando uma maior performance destes para HER. Por último, o nanotubo ternário $WSSe$ possui um sítio no qual a energia livre de adsorção do átomo de hidrogênio é consideravelmente mais próxima de zero do que os nanotubos puros WS_2 e WSe_2 .

Estes resultados indicam que enrolando as monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição em nanotubos e a utilização de ligas ternárias de nanotubos podem permitir um aumento significativo na performance destes materiais na catálise de HER.

From Monolayers to Nanotubes: Toward Catalytic Transition-Metal Dichalcogenides for Hydrogen Evolution Reaction

Günther Luft Cardoso,* Paulo Cesar Piquini,* and Rajeev Ahuja*

Cite This: *Energy Fuels* 2021, 35, 6282–6288

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: The geometric, electronic, and catalytic properties of transition-metal dichalcogenide WS₂ and WSe₂ monolayers and nanotubes as well as the ternary WSSe nanotube have been investigated using density functional theory. Their potential as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) have been examined. We show that there is a significant decrease in the band gap of the nanotubes relative to their monolayer counterparts, improving the electrical contacts between these materials and the metallic conductors due to the reduction of the Schottky barrier. We also show that there is a significant decrease in the free energies for H adsorption at different sites of the nanotubes as compared to the monolayers, indicating a better performance of these materials as catalysts for hydrogen production in HER. Further, an improvement in the free energy for H adsorption was observed in the ternary WSSe structure relative to the pristine WS₂ and WSe₂ nanotubes. These results suggest that winding up monolayers of transition-metal dichalcogenides into nanotubes and/or producing ternary nanotubes with different chalcogen atoms may significantly improve the performance of these materials for hydrogen production purposes.

INTRODUCTION

There are two main concerns that must be addressed regarding the future of the energy market. The first is climate change, arising from the release of greenhouse gases such as CO₂ as a byproduct of the combustion of fossil fuels; the second is related to the growth in demand for energy, resulting from the industrialization of developing countries and the growth of the Earth's population and GDP.¹ This rise in energy demand is accompanied by a decrease of fossil fuel sources, with projections of shortage of natural gas and oil sources in the coming decades.²

The reduction of the emission of greenhouse gases is inevitably followed by the increase of production of environmentally friendly fuels, such as hydrogen H₂.^{2,3} However, most of the hydrogen produced in industry is derived from the treatment of fossil fuels such as natural gas, methane, raw petroleum products, and coal, with the undesirable emission of CO₂ and CO gases as byproducts.^{4,5} The seminal work by Fujishima and Honda⁶ was followed by increased efforts of the scientific community to investigate and establish sustainable technologies for hydrogen production based on electrochemical and photoelectrochemical water splitting reactions. Nonetheless, much research is still required in order to completely establish an effective and affordable sustainable technology.

The water splitting reactions can be divided into two half reactions, namely, the hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen evolution reaction (OER). These are nonspontaneous reactions that theoretically can occur when a 1.23 V potential is applied between the electrodes.^{7,8} However, energy losses cause an overpotential and loss of efficiency, with the necessity of higher voltages for water electrolysis reactions to occur. Catalysts are required in order to increase the efficiency and decrease the overpotential, with noble metals such as Pt, Pd,

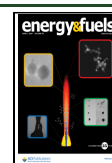
and Ru being the most efficient catalysts reported.^{9–11} However, the cost and scarcity of these materials generate demand for cheaper and abundant catalysts. Recently, several materials have been reported as candidates to act as catalysts in water splitting reactions, such as C-doped NiO,¹² V³⁺-incorporated β-Co(OH)₂,¹³ Ni chalcogenides,¹⁴ Rh oxides,¹⁵ and Fe-based phosphides.¹⁶ Furthermore, the catalytic properties of transition-metal dichalcogenides (TMDs) such as MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂^{17–21} allow the use of these materials as efficient and low-cost alternatives for hydrogen production, without the use of scarce and high-cost materials like Pt.^{22,23}

Since Geim and Novoselov's discovery of graphene,²⁴ two-dimensional materials have received considerable attention from the scientific community. In particular, the TMDs exhibit properties that open up the possibility for a variety of applications, such as in catalysis,^{25–36} electronic and optoelectronic devices,^{37–40} photonics,^{41–47} and so on. A TMD monolayer is formed by one plane of hexagonally ordered transition-metal atoms positioned between two layers of hexagonally ordered chalcogen atoms. The relative position of these layers distinguishes two types of structures, i.e., the trigonal prismatic (point group *D*_{3h}), also referred to as the 1H structure, and the octahedral (point group *D*_{3d}), referred to as the 1T structure.^{48,49} The chemical formula of the TMDs are MX₂, where M is the transition metal and X is the chalcogen,^{50–52} and

Received: February 9, 2021

Revised: February 24, 2021

Published: March 18, 2021



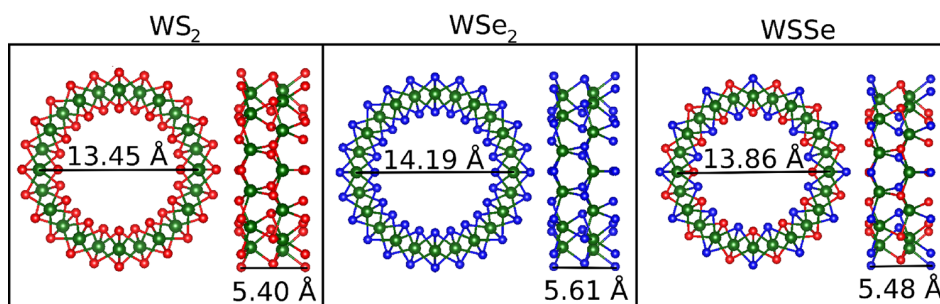


Figure 1. Optimized geometries of WS_2 , WSe_2 , and $WSSe$ NTs. The diameter of the W layer and the lattice parameters of the unit cells are also shown.

Table 1. Average (Minimum, Maximum) Bond Lengths^a between W Atoms and the Chalcogen (S, Se) Atoms in the Inner and Outer Layers of the NTs^b

	WS_2	WSe_2	$WSSe$	
			W—S	W—Se
inner	2.37 (2.34, 2.39)	2.50 (2.47, 2.52)	2.37 (2.34, 2.39)	2.50 (2.47, 2.52)
outer	2.49 (2.40, 2.54)	2.62 (2.53, 2.67)	2.49 (2.40, 2.53)	2.63 (2.52, 2.69)
monolayer	2.41	2.55		

^aIn angstroms (Å). ^bThe average bond length in the corresponding monolayers is also shown.

they have strong in-plane covalent bonds and weak out-of-plane van der Waals interactions, enabling the monolayers to be isolated by mechanical^{53,54} or chemical^{55–59} exfoliation.

There is also the possibility of synthesizing TMD nanotubes (NTs) as efficient catalysts for HER. Xu et al.⁶⁰ obtained TMD NTs from WS_2 , WSe_2 , as well as $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ternary structures, with all systems showing outstanding catalytic properties for HER. In particular, the $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ NT shows an increase in the number of active sites and in the electrical conductivity; this results in larger current densities for the same potential and a decrease in Tafel slopes as compared to pristine WS_2 and WSe_2 NTs, which is an indication of improved HER performance of the ternary structure in comparison with pristine materials.

In this work, we performed density functional theory (DFT) calculations to study the structural, electronic, and catalytic properties toward HER of WS_2 , WSe_2 , and the ternary structure $WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ($WS_{2(1-x)}Se_{2x}$ structure with $(1-x) = x = 0.5$) NTs. The free energy of the hydrogen atom adsorption on several sites of the NTs was calculated considering van der Waals interactions, and the results were compared with the data obtained for the pristine WS_2 and WSe_2 monolayers. We show that there is a significant decrease of the band gap of the NTs in comparison with the monolayers, which will reflect in an increase of performance of these materials for HER. Also, we show that there is a significant improvement of the Gibbs free energy for the H adsorption at all of the different sites of the NTs as compared to the monolayers.

METHODOLOGY

Density functional theory, as implemented in the VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) code,^{61,62} was used to perform the electronic structure calculations and the geometry optimizations. The interaction between the core and valence electrons was described by the projector-augmented wave (PAW) method.^{63,64} The exchange and correlation energy were calculated using the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) functional.⁶⁵ All calculations were performed including spin–orbit coupling (SOC) interaction. The method of Grimme⁶⁶ has been used for a better description of the dispersion forces between the NTs and the molecules. The Brillouin zone was sampled by a gamma-centered mesh of $10 \times 1 \times 1$ points according to the Monkhorst–Pack scheme,⁶⁷ with the x axis being the

NT growth direction. The Kohn–Sham orbitals for the valence electrons were expanded using a plane-waves basis set, with an energy cutoff of 600 eV. The tetragonal unit cells contain 72 atoms (24 W and 48 chalcogen atoms), with the sides of the squares perpendicular to the NT axes being 33.16, 33.95, and 34.17 Å for the WS_2 , WSe_2 , and $WSSe$ NTs, respectively. This construction results in distances around 16.6 Å between the NTs and their images at neighboring unit cells. The convergence criterion to stop the structural optimization calculations was set to make the Hellman–Feynman forces smaller than 10^{-3} eV/Å.

RESULTS AND DISCUSSION

Electronic and Structural Properties of WS_2 , WSe_2 , and $WSSe$ NTs. The optimized geometries of the studied NTs are shown in Figure 1. The diameters of the W layers in the NTs are 13.45 Å for WS_2 , 14.19 Å for WSe_2 , and 13.86 Å for the mixed $WSSe$, while the lattice parameters are 5.40 Å for WS_2 , 5.61 Å for WSe_2 , and 5.48 Å for $WSSe$.

The metal–chalcogen average bond lengths between the metal layer and the inner and outer chalcogen layers are summarized in Table 1. For the outer chalcogen layer, the WS_2 NT has W—S bond lengths ranging from 2.40 to 2.54 Å, with an average bond length of 2.49 Å, whereas the WSe_2 NT has W—Se bond lengths ranging from 2.53 to 2.67 Å, with an average bond length of 2.62 Å. These ranges of bond lengths are not significantly modified in the $WSSe$ NT, which shows average bond lengths of 2.49 Å and 2.63 Å for the W—S and W—Se atoms, respectively. For the inner chalcogen layer, the WS_2 NT has W—S bond lengths ranging from 2.34 to 2.39 Å, with an average bond length of 2.37 Å, while for the WSe_2 NT the W—Se bond lengths range from 2.47 to 2.52 Å, with an average bond length of 2.50 Å. These average values do not change significantly for the $WSSe$ NT. The calculated W—S and W—Se bond lengths in the flat TMD monolayers are 2.41 and 2.55 Å, respectively, which are in agreement with previous calculations^{68,69} using the same GGA functional. A comparison between the NTs and their respective monolayers shows that there is an elongation of 3.32% in the average bond length between the W and the outer chalcogen layers, while there is an average shrinkage of 1.63% for bond lengths between the W and the inner chalcogen layers. This same comparison for the WSe_2

NT shows that the average bond length with the outer chalcogen layer is expanded by 2.75%, whereas the average bond length with the inner layer is contracted by 1.96%. This same variation of the bond lengths has also been observed when folding the MoS₂ and WS₂ monolayers into NTs.⁷⁰

It can also be noted from Table 1 that, despite the fact that the average bond lengths vary relative to the monolayer, the minimum values of the bond lengths for the outer chalcogen layers and the maximum values of the bond lengths for the inner chalcogen layers are very close to the values obtained for the monolayers. This happens because, out of the six chemical bonds made by the metal atom, two of them have a large component in the direction parallel to the NT axis growth and therefore do not shrink or elongate significantly.

The band structures and density of states (DOS) for all the NTs and nanotubes reported herein are shown in Figure 2. All

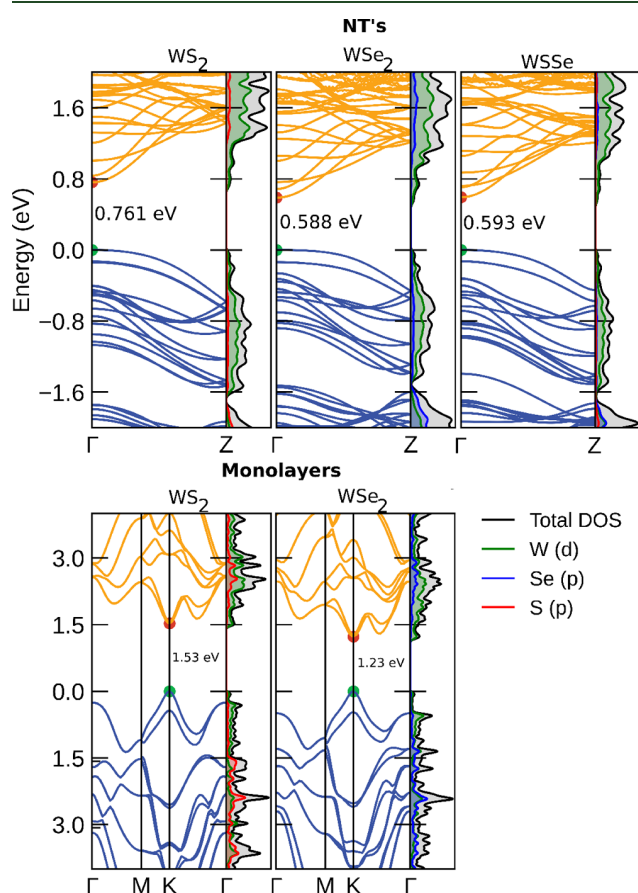


Figure 2. Band structure, density of states, and band gaps of all the NTs and monolayers reported herein.

systems have a semiconductor behavior, with direct band gaps of 0.761, 0.588, and 0.593 eV for the WS₂, WSe₂, and WSSe NTs, respectively. The main contribution for the band edge states comes from the d orbitals of W, with the p orbitals of S and Se appearing higher in energy. The WS₂ and WSe₂ monolayers have direct band gaps of 1.53 and 1.23 eV, respectively, which is in good agreement with previous theoretical studies.^{71,72}

The band diagram of a metal–semiconductor junction and the results of electron affinity (EA) and work function (WF) analysis for all the studied systems are shown in Figure 3. As can be seen in the figure, the Schottky barrier height (Φ) is defined as

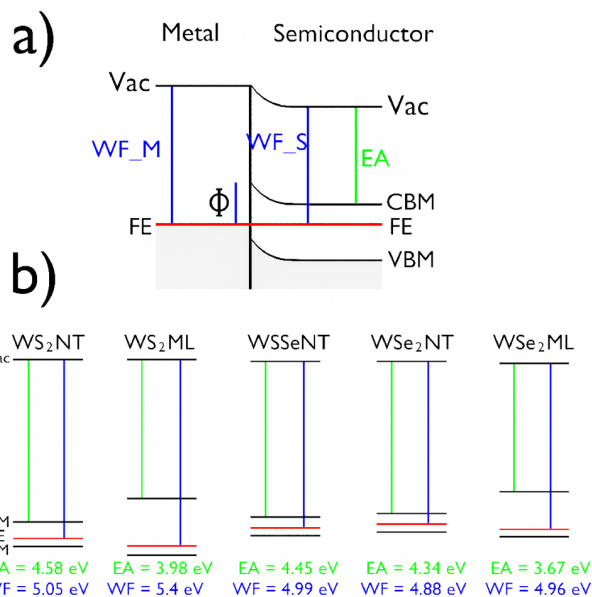


Figure 3. (a) Band diagrams of a metal–semiconductor junction, where Φ is the Schottky barrier. (b) The results of electric affinity (EA) and work function (WF) for all systems (NT and ML stand for nanotube and monolayer, respectively).

$$\Phi = WF_M - EA \quad (1)$$

where WF_M is the work function of the metal and EA is the electron affinity of the semiconductor.

The reduction in the band gap of the nanotubes as compared to the monolayers is accompanied by an increase of the EA of the nanotubes. This increase of the EA reduces significantly the Schottky barrier. It makes it much more likely to achieve an ohmic contact regime, and consequently, improving the electric currents is more likely, which results in an improvement in electronic transitions and an enhancement of HER.^{73–75}

HER Activity of the NTs and Monolayers. The HER reaction takes place in one of the electrodes in acidic media and is composed by different reaction mechanisms. The first is the Volmer reaction, where a proton in solution is reduced to a neutral hydrogen atom that gets adsorbed on the surface of the electrode ($H_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow H_{(ads)}$). This reaction is followed by one of the following mechanisms: (i) the Tafel reaction, in which two adsorbed neutral hydrogen atoms combine to form the hydrogen molecule ($H_{(ads)} + H_{(ads)} \rightarrow H_2$), or (ii) the Heyrovsky reaction, where one neutral adsorbed hydrogen atom combines with one proton and one electron to form the hydrogen molecule ($H_{(ads)} + H_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow H_2$). The HER mechanism in the nanotube is schematically shown in Figure 4.

To measure a catalyst's efficiency in performing these reactions, the free energy (ΔG_H) for the adsorption of the hydrogen atom at different sites of the surface of the electrode has to be calculated.^{76,77} For a good catalyst, this free energy needs to be close to zero, indicating that the binding energy of the hydrogen atom adsorbed on the surface of the catalyst is neither too strong nor too weak. The ΔG_H is calculated as^{78,79}

$$\Delta G_H = E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H \quad (2)$$

with

$$E_{ads} = E_T[\text{catalyst} + H] - E_T[\text{catalyst}] - E[H_2]/2 \quad (3)$$

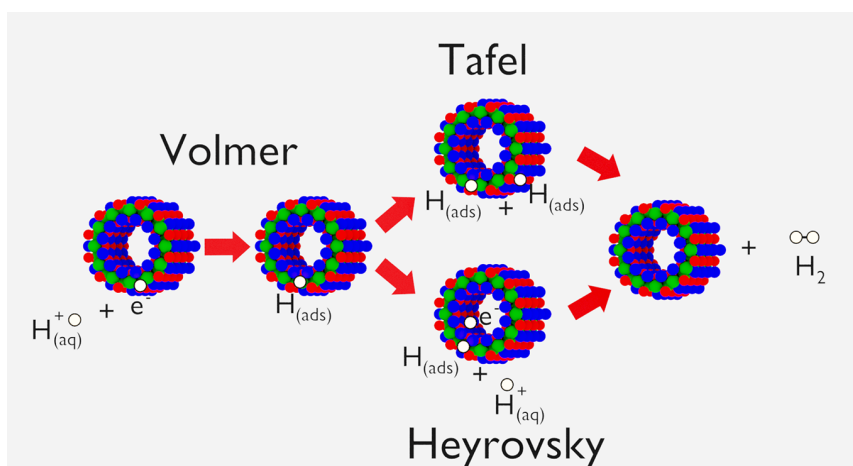


Figure 4. Schematics of the HER mechanism (Volmer, Tafel, and Heyrovsky reactions in the WSSe nanotube).

where E_{ads} is the adsorption energy of the neutral hydrogen atom, $E_{\text{T}}[X]$ is the total energy of the X system, ΔE_{ZPE} is the zero-point energy difference for the H_2 molecule in the adsorbed and in the gas phase states (ranging from 0.01 and 0.04 eV), and $T\Delta S_{\text{H}}$ is the difference in the entropic contribution of the H_2 in the adsorbed and gas phases. Since the vibrational entropy is small, the ΔS_{H} can be taken as $\approx -(1/2)\Delta S_{\text{H}}^0$, with $\Delta S_{\text{H}}^0 = 0.4$ eV. Taking $\Delta E_{\text{ZPE}} = 0.04$ eV, this results in $\Delta G_{\text{H}} = E_{\text{ads}} + 0.24$ eV, meaning that the binding energy of the hydrogen atom must be equal to -0.24 eV at the surface of an ideal catalyst.

The results of ΔG_{H} analysis for the hydrogen atom adsorbed at several different sites on the NTs and monolayers are shown in Figure 5 and in Table 2. The labels X_{i} and X_{o} ($X = \text{W}, \text{S}, \text{Se}$) refer to the chemical species X with the subindices indicating that the hydrogen atom is adsorbing at the top positions of the X atoms at the inside and outside surfaces of the NT, respectively. The h subindex refers to the adsorption at the hollow position. It can be noted that the values of ΔG_{H} for all sites of the NT are closer to zero electronvolts when compared to the values for the monolayers of the same materials. It shows that the effect of winding up the monolayers into NTs reduces significantly the repulsive interaction of the hydrogen atom at all adsorption sites of the TMD materials (a decrease of the positive values of E_{ads} for all systems) as shown in Table 1. These results indicate a considerable improvement of the catalytic behavior of the TMD materials in the NT form as compared to the monolayer structures. These values of ΔG_{H} for the WS_2 monolayer are in good agreement with those in the literature.^{80,81}

For the NTs, the lowest ΔG_{H} was found for the H adsorption at the W_{o} site in the WSSe, followed by the X_{o} ($X = \text{WS}_2$ and WSe_2), with $\Delta G_{\text{H}} = 0.29, 0.36,$ and 0.38 eV, respectively. These values are ca. 85% lower than the same quantities for the WS_2 and WSe_2 monolayers. The ΔG_{H} reduction for the H adsorption at the W_{i} sites is much smaller. The ΔG_{H} values are 1.98 and 2.17 eV for the WS_2 and WSe_2 NTs, while these values for the monolayers are 2.46 and 2.20 eV, respectively.

For the H adsorption at the hollow sites, WSSe and WSe_2 showed the lowest ΔG_{H} results, at 0.86 eV, while the WS_2 NT shows a slightly higher value, at 0.89 eV. These values for the WS_2 and WSe_2 NTs are 52.4% and 32.8% lower than the results for the respective monolayers.

The H adsorption on top of the chalcogen sites of the NTs show ΔG_{H} values that are also lower than those for the corresponding monolayers. The largest reductions of ΔG_{H} in

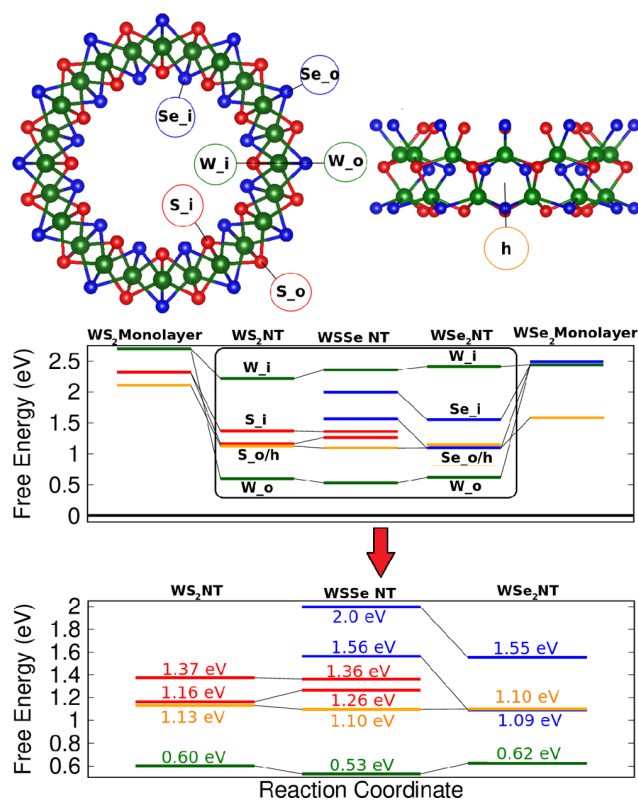


Figure 5. ΔG_{H} for the hydrogen atom in different sites in the surface of the TMD monolayers and NTs.

these cases are observed for the adsorption at the external surfaces of the NTs. The ΔG_{H} values for S_{o} (S_{i}) are 0.92 (1.13) and 1.02 (1.12) eV for the WS_2 and WSSe NTs, while the Se_{o} (Se_{i}) values are 0.85 (1.31) and 1.32 (1.76) eV for the WS_2 and WSe_2 NTs, respectively. These values must be compared to the values for the WS_2 , 2.08 eV, and WSe_2 , 2.20 eV, monolayers.

The systematic reduction of the ΔG_{H} values when going from monolayers to nanotubes shows an improvement in the catalytic performance of these TMD materials, revealing a possible strategy to obtain optimal catalysts for the hydrogen evolution reaction.

Table 2. E_{ads} of the Hydrogen Atom in Different Sites in the Surface of the NTs and Monolayers and the Bond Distances between the Hydrogen and W, S, and Se Atoms^a

position	WS ₂ monolayer	WS ₂ NT	WSe ₂ monolayer	WSe ₂ NT	WSSe NT
W	2.46 eV; 1.71 Å	$W_o = 0.36$ eV; 1.72 Å $W_i = 1.98$; 1.74 Å	2.20 eV; 1.71 Å	$W_o = 0.38$ eV; 1.76 Å $W_i = 2.17$ eV; 1.70 Å	$W_o = 0.29$ eV; 1.72 Å $W_i = 2.12$ eV; 1.73 Å
S	2.08 eV; 1.44 Å	$S_o = 0.92$ eV; 1.37 Å $S_i = 1.13$ eV; 1.37 Å			$S_o = 1.02$ eV; 1.37 Å $S_i = 1.12$ eV; 1.38 Å
Se			2.20 eV; 1.73 Å	$Se_o = 0.85$ eV; 1.50 Å $Se_i = 1.31$ eV; 1.53 Å	$Se_o = 1.32$ eV; 1.52 Å $Se_i = 1.76$ eV; 1.52 Å
h	1.87 eV	0.89 eV	1.34 eV	0.86 eV	0.86 eV

^aThe hydrogen atom is positioned in the plane formed by W atoms in the h sites. The h subindex refers to the adsorption at the hollow position. The subindices _i and _o indicate that the hydrogen atom is adsorbing at the top positions of the atoms at the inside and outside surfaces of the NT, respectively.

CONCLUSIONS

The study of the geometric, electronic, and catalytic properties of WS₂ and WSe₂ monolayers as well as the WS₂, WSe₂, and WSSe nanotubes shows that all nanotubes exhibit semiconductor behavior with smaller band gaps than those for the monolayers with the same composition, which reduces the Schottky barrier between the semiconductor catalyst and the metallic conductor. The free energies for H adsorption are greatly reduced when changing the geometric structure from monolayers to nanotubes. Further, the ordered alloying of S and Se at the chalcogen sites is seen to enhance the performance for HER reactions. The combined strategy of winding up monolayers into nanotubes and using ternary compounds promises to improve the behavior of these TMD nanomaterials as catalysts for the hydrogen evolution reaction.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Günther Luft Cardoso – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil; orcid.org/0000-0002-4655-547X; Email: gunther-luft@hotmail.com

Paulo Cesar Piquini – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil; Email: paulo.piquini@ufsm.br

Rajeev Ahuja – Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, 75120 Uppsala, Sweden; orcid.org/0000-0003-1231-9994; Email: rajeev.ahuja@physics.uu.se

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00462>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the computational resources from the Swedish National Infrastructure (SNIC) and HPC2N. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil (CAPES), Finance Code 001. P.C.P. is thankful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, grant no. 312388/2018-7) for support. R.A. thanks the Swedish Research Council (VR-2016-06014) for financial support.

REFERENCES

- Rühl, C.; Appleby, P.; Fennema, J.; Naumov, A.; Schaffer, M. Economic development and the demand for energy: A historical perspective on the next 20 years. *Energy Policy* **2012**, *50*, 109–116.
- Acar, C.; Dincer, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *J. Cleaner Prod.* **2019**, *218*, 835–849.
- Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2098–2106.
- Chouhan, N.; Liu, R.-S.; Zhang, J. *Photochemical Water Splitting: Materials and Applications*; CRC Press: 2017.
- Liu, K.; Song, C.; Subramani, V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*; John Wiley & Sons: 2010.
- Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- Saraf, D.; Chakraborty, S.; Kshirsagar, A.; Ahuja, R. In pursuit of bifunctional catalytic activity in PdS₂ pseudo-monolayer through reaction coordinate mapping. *Nano Energy* **2018**, *49*, 283–289.
- Mir, S. H.; Chakraborty, S.; Jha, P. C.; Wärmå, J.; Soni, H.; Jha, P. K.; Ahuja, R. Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 053903.
- Shim, J. H.; Kim, Y. S.; Kang, M.; Lee, C.; Lee, Y. Electrocatalytic activity of nanoporous Pd and Pt: effect of structural features. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3974–3979.
- Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 0003.
- Björketun, M. E.; Bondarenko, A. S.; Abrams, B. L.; Chorkendorff, I.; Rossmeisl, J. Screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10536–10541.
- Kou, T.; Chen, M.; Wu, F.; Smart, T. J.; Wang, S.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Li, S.; Lall, S.; Zhang, Z.; et al. Carbon doping switching on the hydrogen adsorption activity of NiO for hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 590.
- Anantharaj, S.; Karthick, K.; Murugan, P.; Kundu, S. V3+ incorporated β -Co (OH) 2: a robust and efficient electrocatalyst for water oxidation. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 730–740.
- Anantharaj, S.; Kundu, S.; Noda, S. Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4174–4192.
- Li, Z.; Feng, Y.; Liang, Y.-L.; Cheng, C.-Q.; Dong, C.-K.; Liu, H.; Du, X.-W. Stable rhodium (IV) oxide for alkaline hydrogen evolution reaction. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908521.
- Xu, S.; Zhao, H.; Li, T.; Liang, J.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Asiri, A. M.; Wu, Q.; Sun, X. Iron-based phosphides as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: recent advances and future prospects. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 19729–19745.
- Ambrosi, A.; Sofer, Z.; Pumera, M. 2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8450–8453.

- (18) McKone, J. R.; Marinescu, S. C.; Brunschwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts. *Chemical Science* **2014**, *5*, 865–878.
- (19) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* **2009**, *139*, 244–260.
- (20) Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5577–5591.
- (21) Anantharaj, S.; Valappil, M. O.; Karthick, K.; Pillai, V. K.; Alwarappan, S.; Kundu, S. Electrochemically chopped WS₂ quantum dots as an efficient and stable electrocatalyst for water reduction. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 223–231.
- (22) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1341–1347.
- (23) Tsai, C.; Chan, K.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K. Active edge sites in MoSe₂ and WSe₂ catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13156–13164.
- (24) Novoselov, K.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.; Khotkevich, V.; Morozov, S.; Geim, A. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10451–10453.
- (25) Friend, R.; Yoffe, A. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides. *Adv. Phys.* **1987**, *36*, 1–94.
- (26) Kong, D.; Cha, J. J.; Wang, H.; Lee, H. R.; Cui, Y. First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3553–3558.
- (27) Chen, Z.; Cummins, D.; Reinecke, B. N.; Clark, E.; Sunkara, M. K.; Jaramillo, T. F. Core-shell MoO₃–MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4168–4175.
- (28) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- (29) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science* **2007**, *317*, 100–102.
- (30) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- (31) Kibsgaard, J.; Chen, Z.; Reinecke, B. N.; Jaramillo, T. F. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963.
- (32) Lukowski, M. A.; Daniel, A. S.; Meng, F.; Forticaux, A.; Li, L.; Jin, S. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10274–10277.
- (33) Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5577–5591.
- (34) Merki, D.; Vrubel, H.; Rovelli, L.; Fierro, S.; Hu, X. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution. *Chemical Science* **2012**, *3*, 2515–2525.
- (35) Merki, D.; Hu, X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3878–3888.
- (36) Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1341–1347.
- (37) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102–1120.
- (38) Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699.
- (39) Ayari, A.; Cobas, E.; Ogundadege, O.; Fuhrer, M. S. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 014507.
- (40) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, i. V.; Kis, A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 147.
- (41) Mak, K. F.; Shan, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 216.
- (42) Dufferwiel, S.; Schwarz, S.; Withers, F.; Trichet, A.; Li, F.; Sich, M.; Del Pozo-Zamudio, O.; Clark, C.; Nalitov, A.; Solnyshkov, D.; et al. Exciton–polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8579.
- (43) Liu, X.; Galfsky, T.; Sun, Z.; Xia, F.; Lin, E.-c.; Lee, Y.-H.; Kéna-Cohen, S.; Menon, V. M. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 30.
- (44) Ye, Y.; Wong, Z. J.; Lu, X.; Ni, X.; Zhu, H.; Chen, X.; Wang, Y.; Zhang, X. Monolayer excitonic laser. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 733.
- (45) Wu, S.; Buckley, S.; Schaibley, J. R.; Feng, L.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Hatami, F.; Yao, W.; Vučković, J.; Majumdar, A.; et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. *Nature* **2015**, *520*, 69.
- (46) Wu, S.; Buckley, S.; Jones, A. M.; Ross, J. S.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Yao, W.; Hatami, F.; Vučković, J.; et al. Control of two-dimensional excitonic light emission via photonic crystal. *2D Mater.* **2014**, *1*, 011001.
- (47) Gan, X.; Gao, Y.; Fai Mak, K.; Yao, X.; Shiue, R.-J.; van der Zande, A.; Trusheim, M. E.; Hatami, F.; Heinz, T. F.; Hone, J.; et al. Controlling the spontaneous emission rate of monolayer MoS₂ in a photonic crystal nanocavity. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 181119.
- (48) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263.
- (49) Eda, G.; Fujita, T.; Yamaguchi, H.; Vohr, D.; Chen, M.; Chhowalla, M. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7311–7317.
- (50) Mattheiss, L. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 3719.
- (51) Podbereskaya, N. V.; Magarill, S. A.; Pervukhina, N. V.; Borisov, S. V. Crystal Chemistry of Dichalcogenides MX₂ Composition. *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 654–681.
- (52) Wilson, J. A.; Yoffe, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193–335.
- (53) Li, H.; Lu, G.; Yin, Z.; He, Q.; Li, H.; Zhang, Q.; Zhang, H. Optical identification of single- and few-layer MoS₂ sheets. *Small* **2012**, *8*, 682–686.
- (54) Late, D. J.; Liu, B.; Matte, H. R.; Rao, C.; Dravid, V. P. Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on SiO₂/Si substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1894–1905.
- (55) Gu, X.; Cui, W.; Li, H.; Wu, Z.; Zeng, Z.; Lee, S.-T.; Zhang, H.; Sun, B. A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1262–1268.
- (56) Zeng, Z.; Sun, T.; Zhu, J.; Huang, X.; Yin, Z.; Lu, G.; Fan, Z.; Yan, Q.; Hng, H. H.; Zhang, H. An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9052–9056.
- (57) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science* **2013**, *340*, 1226419.
- (58) Zeng, Z.; Tan, C.; Huang, X.; Bao, S.; Zhang, H. Growth of noble metal nanoparticles on single-layer TiS₂ and TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 797–803.
- (59) Zheng, J.; Zhang, H.; Dong, S.; Liu, Y.; Tai Nai, C.; Suk Shin, H.; Young Jeong, H.; Liu, B.; Ping Loh, K. High yield exfoliation of two-

dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 2995.

(60) Xu, K.; Wang, F.; Wang, Z.; Zhan, X.; Wang, Q.; Cheng, Z.; Safdar, M.; He, J. Component-Controllable WS₂ (1-x) Se_{2-x} Nanotubes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8468–8476.

(61) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169.

(62) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.

(63) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *50*, 17953.

(64) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1758.

(65) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. *77*, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.

(66) Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.

(67) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

(68) Bui, V. Q.; Pham, T.-T.; Le, D. A.; Thi, C. M.; Le, H. M. A first-principles investigation of various gas (CO, H₂O, NO, and O₂) absorptions on a WS₂ monolayer: stability and electronic properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27* (30), 305005.

(69) Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J.; Shi, L.; Shi, S.; Tang, W. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers. *Phys. B* **2011**, *406*, 2254–2260.

(70) Zibouche, N.; Kuc, A.; Heine, T. From layers to nanotubes: Transition metal disulfides TMS₂. *Eur. Phys. J. B* **2012**, *85*, 49.

(71) Kośmider, K.; Fernández-Rossier, J. Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 075451.

(72) Ramasubramanian, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 115409.

(73) Guha, A.; Veettil Vineesh, T.; Sekar, A.; Narayanaru, S.; Sahoo, M.; Nayak, S.; Chakraborty, S.; Narayanan, T. N. Mechanistic insight into enhanced hydrogen evolution reaction activity of ultrathin hexagonal boron nitride-modified Pt electrodes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6636–6644.

(74) Cabán-Acevedo, M.; Stone, M. L.; Schmidt, J.; Thomas, J. G.; Ding, Q.; Chang, H.-C.; Tsai, M.-L.; He, J.-H.; Jin, S. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1245–1251.

(75) Voiry, D.; Fullon, R.; Yang, J.; de Carvalho Castro e Silva, C.; Kappera, R.; Bozkurt, I.; Kaplan, D.; Lagos, M. J.; Batson, P. E.; Gupta, G.; Mohite, A. D.; Dong, L.; Er, D.; Shenoy, V. B.; Asefa, T.; Chhowalla, M. The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS₂ nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1003–1009.

(76) Ganguly, A.; Anjaneyulu, O.; Ojha, K.; Ganguli, A. K. Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8978–9001.

(77) Zou, X.; Zhang, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5148–5180.

(78) Mir, S. H.; Chakraborty, S.; Jha, P. C.; Wärmå, J.; Soni, H.; Jha, P. K.; Ahuja, R. Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 053903.

(79) Singh, D.; Chakraborty, S.; Ahuja, R. Emergence of Si₂BN Monolayer as Efficient HER Catalyst under Co-functionalization Influence. *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 8441–8448.

(80) Fan, X.; Wang, S.; An, Y.; Lau, W. Catalytic activity of MS₂ monolayer for electrochemical hydrogen evolution. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1623–1632.

(81) Pan, Y.; Zheng, F.; Wang, X.; Qin, H.; Liu, E.; Sha, J.; Zhao, N.; Zhang, P.; Ma, L. Enhanced electrochemical hydrogen evolution performance of WS₂ nanosheets by Te doping. *J. Catal.* **2020**, *382*, 204–211.

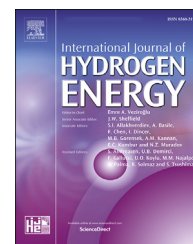
3.2 Artigo 2: Lithium-functionalized boron phosphide nanotubes (BPNTs) as an efficient hydrogen storage carrier

Neste trabalho, utilizamos cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) e dinâmica molecular para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubo de fosfato de boro (BP) com quiralidade armchair (7,7) decorados com lítio para aplicação em armazenamento de hidrogênio.

Os átomos de lítio foram adsorvidos no lado externo do tubo, nas posições hollow, bridge, topo do átomo de boro e topo do átomo de fósforo, e obtemos maior estabilidade para o lítio adsorvido na posição hollow, com energia de ligação de 1.65 eV. Posteriormente, adsorvemos 2, 4, 6, 8 e 14 átomos de lítio nas posições hollow, e adsorvemos de 1 a 4 moléculas de hidrogênio em cada átomo de lítio. As energias de ligação média das moléculas e hidrogênio adsorvidas variam entre 0.13 a 0.20 eV/H₂, valores compatíveis com os adequados para permitir a adsorção e dessorção de moléculas de hidrogênio em temperatura ambiente, com capacidade gravimétrica máxima de 4.63%. Cálculos de dinâmica molecular revelaram que os processos de adsorção e dessorção das moléculas de hidrogênio podem ser controladas através de um controle na temperatura.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Lithium-functionalized boron phosphide nanotubes (BPNTs) as an efficient hydrogen storage carrier

Günther Luft Cardoso ^{a,*}, Paulo Cesar Piquini ^{a,**}, Nabil Khossossi ^{b,***},
Rajeev Ahuja ^{c,****}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

^b Laboratoire de Physique des Matériaux et Modélisations des Systèmes, (LP2MS), Faculty of Sciences, Department of Physics, Moulay Ismail University, Meknes, Morocco

^c Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, 75120 Uppsala, Sweden

HIGHLIGHTS

- DFT calculations on BP nanotube (7,7) (BPNT) - band gap of 1.056 eV.
- Li adsorption on BPNT up to 25% coverage. Average bond energy of 1.65 eV.
- Up to 4H₂ molecules bound to each Li atom with average bond energy of 0.13 eV.
- A maximum gravimetric capacity is 4.63%, but it can be increased.
- MD calculations showed that 76% of the H₂ are desorbed for T = 300 K.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2021

Received in revised form

15 March 2021

Accepted 19 March 2021

Available online xxx

Keywords:

Hydrogen storage

Density functional theory

Boron phosphide

Nanotubes

ABSTRACT

In this work we have carried out extensive Density Functional Theory (DFT) and ab-initio Molecular Dynamics (AIMD) simulations to study the structural and electronic properties, thermal stability, and the adsorption/desorption processes of hydrogen H₂ molecules on Lithium (Li) functionalized one-dimensional boron phosphide nanotubes (BPNTs), for possible use as materials of H₂-storage media. Our results show that Li atoms can be adsorbed on the hollow sites of (7,7)-BPNT with binding energy ranging from 1.69 eV, for one Li, to 1.65 eV/Li for 14 Li atoms adsorbed on (7,7)-BPNT. These large energies of Li prevent the formation of clusters on the nanotube sidewall. The investigation of the electronic behavior showed that (7,7)-BPNT semiconductor turns metallic upon the Li-adsorption. Furthermore, the average binding energy of H₂-molecules adsorbed on *n*Li@BPNT(*m*H₂) systems (with *n* = 1, 2, 4, 6, 8, 14 and *m* = 1, 2, 3, 4, with *m* the number of H₂ for each Li) lies within a range of 0.13–0.20 eV/H₂ which is compatible to the required range for adsorption/desorption of H₂-molecules at room conditions. A H₂-storage gravimetric capacity up to 4.63% was found for 14Li@BPNT(4H₂) system. In addition, AIMD simulation strongly indicates that given adequate monitoring of the temperature, the charge/release process of H₂-molecules can be controlled. Our findings suggest that Li-functionalized (7,7)

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

**** Corresponding author.

E-mail addresses: gunther-luft@hotmail.com (G.L. Cardoso), paulo.piquini@ufsm.br (P.C. Piquini), nabil.khossossi@physics.uu.se (N. Khossossi), rajeev.ahuja@physics.uu.se (R. Ahuja).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.146>

0360-3199/© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Cardoso GL et al., Lithium-functionalized boron phosphide nanotubes (BPNTs) as an efficient hydrogen storage carrier, International Journal of Hydrogen Energy, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.146>

boron phosphide nanotubes can provide a valuable underlying material for H_2 -storage technologies and therefore must certainly be the subject of further experimental exploration.

© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Two main issues are raised by the future of the energy market and need to be addressed, namely, climate change which results from the release of greenhouse gases such as CO_2 as by-products of fossil fuel combustion [1–7]; and the second one related to the rise in energy demand resulting from the industrialization of developing countries with the increase of the earth's population and GDP [8]. This increase in energy demand is followed by a decline in fossil-fuel supplies, with natural gas and oil shortages expected in the coming decades [14]. The reduction of emission of greenhouse gases is inevitable accompanied by the increase of production of environmentally friendly fuels, such as hydrogen H_2 [10,14].

Hydrogen exhibit outstanding properties that allows their use as replacement of fossil fuels, being accessible, reliable, safe and affordable source of energy. The combustion reaction of one mol of hydrogen gas releases a high amount of 326 KJ of energy, producing nothing but water as a byproduct [12]. This source of energy is portable, which mean that it can be used to run electrical devices, such as TV's, refrigerators, heaters, and so on. It can also be used in transportation sector as fuel cells and hydrogen-fueled internal combustion engines [[13–15]].

Despite the fact that the H_2 releases high amounts of energy by unit of mass at standard conditions of temperature and pressure, H_2 has a low volumetric density (0.09 kg/m^3) requiring a storage media for H_2 to increase this value. One way to do that is through the use storage media based in solid state materials, in which the H_2 molecules will interact with the atoms of the material. An efficient solid state storage material needs to fulfill several conditions: needs to be light weighted, low cost, to operate at room temperature. Further, the storage mechanism needs to be reversible, safe and with fast kinetics. Specifically, if hydrogen is stored in the solid-state material by the physisorption mechanism, the H_2 does not bond chemically with atoms of the material, but it is adsorbed by weak van der Waal's interactions. For practical applications, the optimal binding energy of H_2 should be within 0.15 and 0.6 eV [16] to improve the adsorption and desorption kinetics. Recently, several materials were reported in the literature for hydrogen storage proposes, such as C and O doped BN [17], $LiAlH_4 + Mg(BH_4)$ composites [18], Mg/MAX-Phase composite [19], ternary polyhydrides [20] and metal hydrides [21].

Two-dimensional honeycomb like structures are promising candidates to be used as storage materials. In particular, the boron phosphide (BP) monolayer exhibit structural,

electronic, optical, thermodynamic and mechanical properties that makes it a suitable material for H_2 storage applications [22–24]. Further, both B and P are light elements which boosts the gravimetric capacity of BP compounds. However, the binding energy of H_2 molecule in pristine 2D materials is usually very low. Previous studies showed that decorating the BP monolayer with Li and Na atoms significantly increases the binding energy of H_2 [16], due the fact that the charge transfer between the Li/Na-atom and the BP monolayer results in a polarization of the H_2 molecules. These results raised the question whether a morphological change of BP monolayer could alter the capacity of these systems to adsorb Li atoms and store H_2 molecules. Nanotubes formed by enrolling the BP monolayer are simple and intuitive alternatives to the planar BP monolayers.”

In the present work, the Density Functional Theory (DFT) and ab-initio molecular dynamics simulations were used to investigate thermodynamic and kinetic properties of Li functionalized boron phosphide nanotube with a (7,7) chirality ($nLi@BPNT$, for $n = 1, 2, 4, 6, 8, 14$) for hydrogen storage purposes. We investigate the structural and electronic properties of (7,7)-BPNT, the binding energies Li-atoms at different coverages of the (7,7)-BPNTs, the binding energies and thermal stability at room temperature of H_2 molecules on the adsorbed Li-atoms. For each coverage condition, four different structures were studied, where one, two, three and four H_2 molecules are bond to each Li atom on the (7,7)-BPNTs. A maximum H_2 gravimetric capacity of 4.63% was obtained suggesting that the BPNT can act as effective hydrogen storage materials.

Computational details

All the optimization and electronic structure calculations were performed using Density Functional Theory (DFT) [25,26] as implemented in VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [27,28] software. The interaction between the core and valence electrons was described by the projector-augmented-wave (PAW) method [29,30]. The exchange and correlation energy was calculated with the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) functional [31]. The method of Grimme [32] has been used for a better description of the dispersion forces between the NT and the molecules, and it was used in all the calculations.

The BPNT was grown in the armchair direction, with (7,7) chirality. We choose this particular nanotube chirality because it has a suitable direct band gap (as will be shown below), and a number of adsorption sites per unit length that

is larger than those for narrower nanotubes, avoiding unnecessary computational effort. For the band structure and density of states of the BPNT, one primitive cell composed by 28 atoms (14 B-atoms and 14 P-atoms) was used, with the Brillouin zone sampled by a gamma centered mesh of $1 \times 1 \times 34$ points, with the z axis being the direction of growth of the NT. For the Li and the H_2 adsorptions, the cell was expanded to 4 primitive cells in the z direction, containing 112 atoms (56 B-atoms and 56 P-atoms), and the Brillouin zone sample reduced to $1 \times 1 \times 5$ points. The Kohn-Sham orbitals for the valence electrons were expanded using plane-waves basis set, with a energy cutoff of 600 eV. All the unit cells are very large, forming a square in the plane perpendicular with the growth of the NT (xy plane), with the base of the square being 25.44 Å, allowing a distance of about 13.32 Å between the NT's and their closest images generated by the translation of the unit cell. The convergence criterion for stopping the structural optimization was set to make the Hellman-Feynman forces smaller than 10^{-3} eV/Å.

To verify the thermal stability and the desorption processes, we utilized ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations in the NVT-ensemble, with a total time of simulation of 5 ps and an integrating step of 2 fs at 100, 200 and 300 K. Additional details related to the methodologies are available elsewhere [33–35].

Results and discussion

Structural and electronic properties of pure (7,7)-BPNT

Before moving to a detailed discussion of the characteristics of Li-functionalized boron phosphide nanotube as a Hydrogen Storage medium, it is interesting to study the structural and

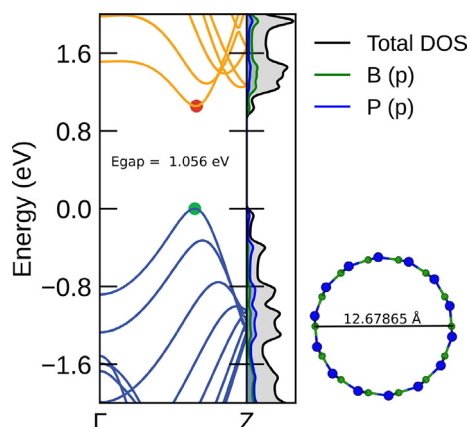


Fig. 1 – Full optimized structure with corresponding electronic band structure and total/partial density of state of (7,7) BPNT system; the diameter is illustrated with black arrow mark; the green and blue balls refers to the boron and phosphorus atoms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

electronic properties of the BPNT. Fig. 1 illustrates the cross section, band structure and corresponding density of states (DOS) of (7,7)-BPNT. The results show that the BPNT has a diameter of 12.68 Å and the bond length between the B and P atoms is about 1.86 Å, which is in agreement with previous studies [36,37], and very close to the value reported in the case of pristine BP monolayer [16,38,39]. This bond length is 28% longer than that for boron nitride nanotubes (BNNT) [36]. In Addition, the electronic band gap is a slightly larger than the band gap reported in literature for the BP monolayer with the same functional (0.91 eV [16]).

Binding energy of Li-atoms on (7,7)-BPNT

To use the (7,7)-BPNT for storage applications, we need a suitable binding energy between the H_2 molecules and the nanotube, which can be achieved by adding light-metal dopants, such as Li-atoms. For that purpose, a high binding energy between the (7,7)-BPNT and Li-atoms is strongly required. To calculate the binding energy E_b , we used the following formula:

$$E_b = E_{\text{BPNT}} + E_{\text{Li}} - E_{\text{Li@BPNT}} \quad (1)$$

where $E_{\text{Li@BPNT}}$ refers to the energy of the interacting system Li@BPNT, the E_{BPNT} is the energy of the pristine (7,7)-BPNT, and E_{Li} is the energy of the Li-atom in its ground state. For our purposes, the stability of the adsorption of the Li atom requires that E_b is greater than 0.

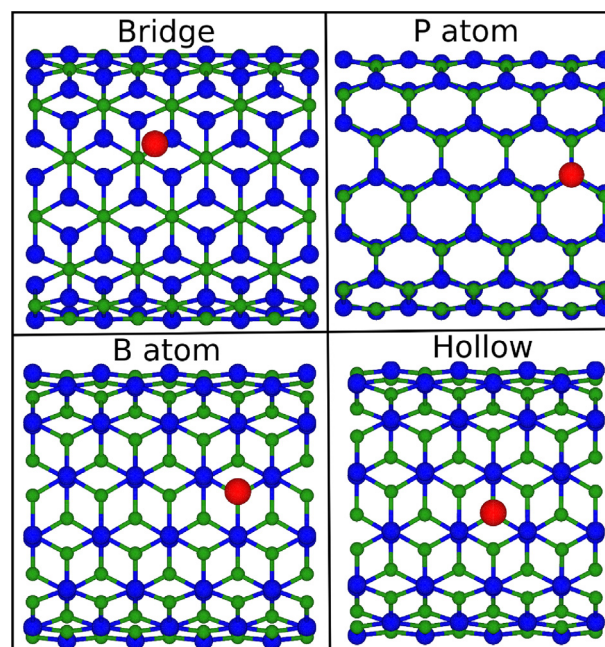


Fig. 2 – Different sites of adsorption of the Li-atom on the boron phosphide nanotube; the red balls represent Li-atom. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

We calculated the binding energy of the Li atom in different sites (hollow, bridge, top of the B atom and top the P atom, showed in Fig. 2) outside the BPNT. The most stable position for the Li atom is on the hollow position, with a binding energy of 1.69 eV and a distance of 1.82 Å to the center of the hexagon forming the hollow site on the BPNT. This binding energy is significantly larger than the E_b of the Li atom BP monolayer, which was reported to be 0.355 eV [16]. For all the initial positions different from the hollow one, the Li atom moves with no energy barrier from the initial positions towards the hollow position.

The next step was to increase the coverage of the BPNT by adsorbing additional Li atoms at the nanotube hollow sites. The optimized structures $n\text{Li@BPNT}$, with $n = 1, 2, 4, 6, 8$ and 14 can be seeing in Fig. 3. The DOS of all $n\text{Li@BPNT}$ systems are very similar, showing metallic behavior, as shown in Fig. 4. The transition from a semiconductor to a metallic behavior was also reported for other hydrogen storage materials [40,41]. The average E_b , the average bond distances between the Li atoms and the BPNT ($d_{\text{Li-BPNT}}$) as well as the average Bader charge differences for the Li atoms after and before being adsorbed on the BPNT, as shown in Table 1.

The average E_b is the highest for the 1Li@BPNT , with a value of 1.69 eV. This value reduces monotonically with the increase of Li atoms, reaching the value of 1.65 eV for the 14Li@BPNT , with the exception of the 4Li@BPNT , that showed an E_b of 1.64 eV. These results are significantly larger (meaning an increase of stability) than those reported for the BP monolayers [16]. The average values of $d_{\text{Li-BPNT}}$ reach a maximum value of 1.81 Å for the 1Li@BPNT , decreasing to 1.74 Å for the 14Li@BPNT . These average distance values are a slightly lower than for the Li adsorbed in BP monolayers, where it ranges from 1.53 to 1.64 Å [16].

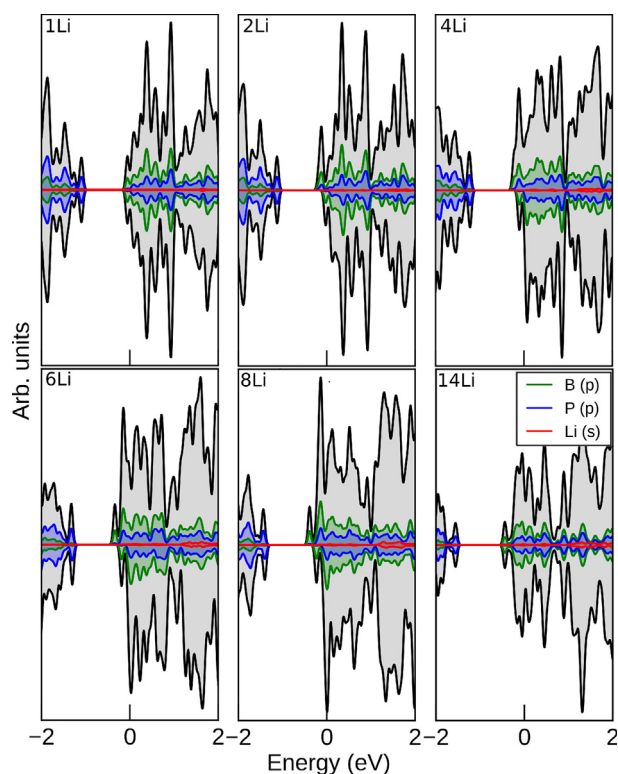


Fig. 4 – DOS of all $n\text{Li@BPNT}$ structures, with $n = 1, 2, 4, 6, 8$ and 14. All systems showed metallic behavior, with the Fermi energy set to 0 eV.

The results for the Bader charge differences in the Li atoms showed values ranging from 0.58|e| (14Li@BPNT) to 0.73|e| (2Li@BPNT). It reveals a charge transfer from the Li atoms to

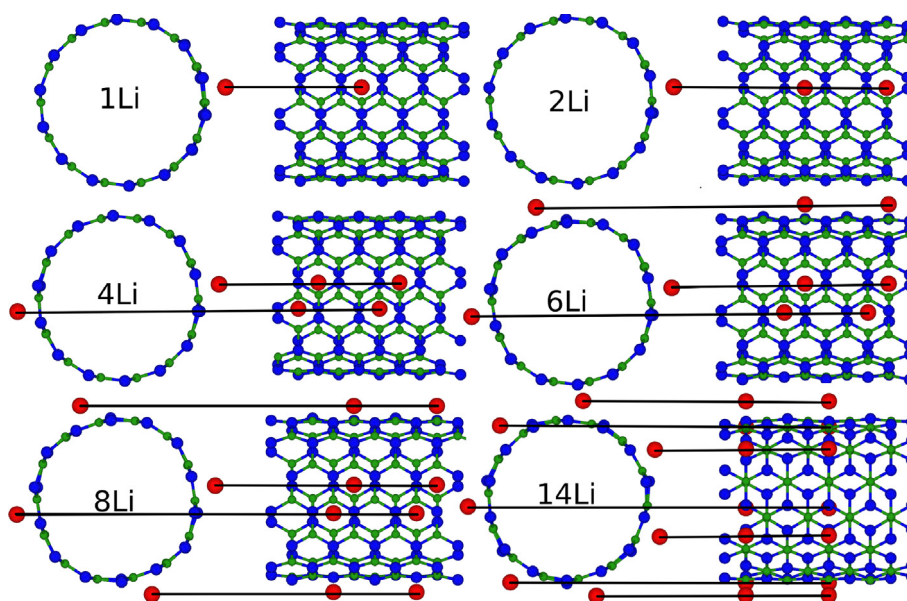


Fig. 3 – Front and side views of all $n\text{Li@BPNT}$ structures, with $n = 1, 2, 4, 6, 8$ and 14.

Table 1 – Average binding energies E_b , average binding distances between the Li atoms and the BPNT ($d_{\text{Li-BPNT}}$) and average Bader charge differences of the Li atoms, for all $n\text{Li@BPNT}$ systems.

System	E_b (eV)	$d_{\text{Li-BPNT}}$ (Å)	Charge e
1Li@BPNT	1.69	1.81	+0.68
2Li@BPNT	1.68	1.80	+0.73
4Li@BPNT	1.64	1.77	+0.68
6Li@BPNT	1.66	1.76	+0.71
8Li@BPNT	1.66	1.76	+0.64
14Li@BPNT	1.65	1.74	+0.58

the BPNT, turning the Li atoms positively charged. This is the mechanism responsible for increasing the binding energies of H_2 in storage materials. These results are also in agreement with previous literature [16].

Hydrogen (H_2) storage properties

The next step was to adsorb H_2 -molecules on the Li-atoms already adsorbed in the BPNT. We started by adsorbing 1–4 H_2 -molecules at each Li-atom in the BPNT and calculating the average H_2 -binding energy using the following equation [42]:

$$E_b = (E_{n\text{Li@BPNT}(m\text{H}_2)} - E_{n\text{Li@BPNT}} - E_{m\text{H}_2})/nm \quad (2)$$

where $E_{n\text{Li@BPNT}(m\text{H}_2)}$ represents the energy of the $n\text{Li@BPNT}$ system with m H_2 molecules adsorbed at each Li-atom (mn H_2 molecules in total), $E_{n\text{Li@BPNT}}$ is the energy of the $n\text{Li@BPNT}$ system and mE_{H_2} is the energy of m H_2 isolated molecules. The H_2 gravimetric capacity $W_g(\text{H}_2)\%$ was calculated using the following formula:

$$W_g(\text{H}_2)\% = \frac{2mnW_{\text{H}}}{(nW_{\text{Li}}) + (56W_{\text{B}}) + (56W_{\text{P}})} \quad (3)$$

where W_x is the molecular weight of the atom X, $2mn$ is the total number of H atoms, n is the number of Li atoms and 56 is the number of B as well as P atoms. These results are summarized in Table 2.

It can be noticed that the lowest E_b , 0.20 eV, was found for the 1Li@BPNT(1 H_2) system, with a gravimetric capacity of 0.09%. The E_b value decreases to 0.13 eV for 1Li@BPNT(4 H_2) system, while the gravimetric capacity increases to 0.34%. The values of E_b for the adsorption of the first hydrogen molecule decrease with the increase of the number of Li atoms, reaching its minimum value of 0.17 eV for the 14Li@BPNT(1 H_2) system. However, for four adsorbed hydrogen molecules the E_b does not depend on the number of Li atoms, with a value of 0.13 eV for all systems. The 14Li@BPNT(4 H_2) system has the highest H_2 concentration obtained in this work, with a gravimetric capacity of 4.63%. The E_b for each number of H_2

Table 2 – Average binding energy of H_2 molecules (eV) and gravimetric capacity $W_g(\text{H}_2)\%$ for the all $n\text{Li@BPNT}(m\text{H}_2)$ systems, with $n = 1, 2, 4, 6, 8$ and 14 and $m = 1, 2, 3$ and 4 .

m	1Li@BPNT	2Li@BPNT	4Li@BPNT	6Li@BPNT	8Li@BPNT	14Li@BPNT
1	0.20 eV	0.19 eV	0.18 eV	0.18 eV	0.18 eV	0.17 eV
	0.09%	0.17%	0.34%	0.51%	0.67%	1.16%
2	0.18 eV	0.18 eV	0.17 eV	0.17 eV	0.16 eV	0.17 eV
	0.17%	0.34%	0.68%	1.02%	1.35%	2.32%
3	0.15 eV	0.15 eV	0.15 eV	0.15 eV	0.15 eV	0.14 eV
	0.26%	0.51%	1.12%	1.52%	2.02%	3.47%
4	0.13 eV	0.13 eV	0.13 eV	0.13 eV	0.13 eV	0.13 eV
	0.34%	0.69%	1.36%	2.03%	2.69%	4.63%

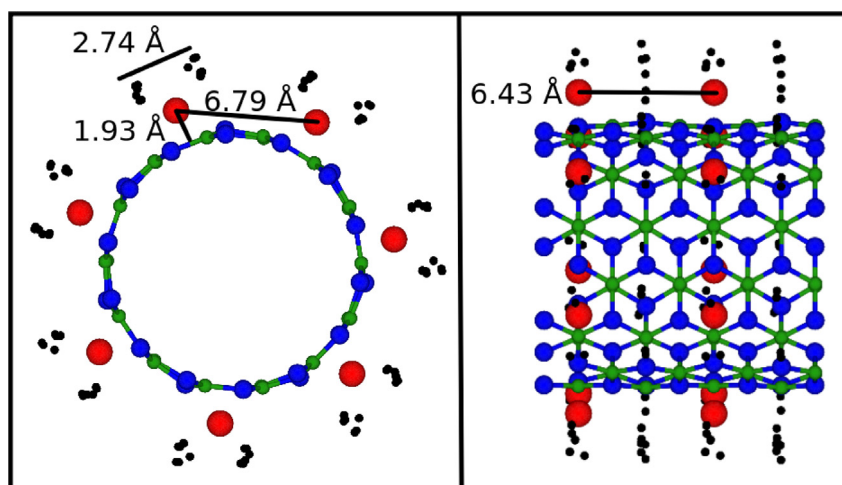


Fig. 5 – Structure of the highest H_2 concentration (14Li@BPNT(4 H_2)) system, after the optimization, showing average distances between the Li atoms and the BPNT, average distance between neighbor Li atoms in xy and yz and average distance between two neighbor H_2 molecules.

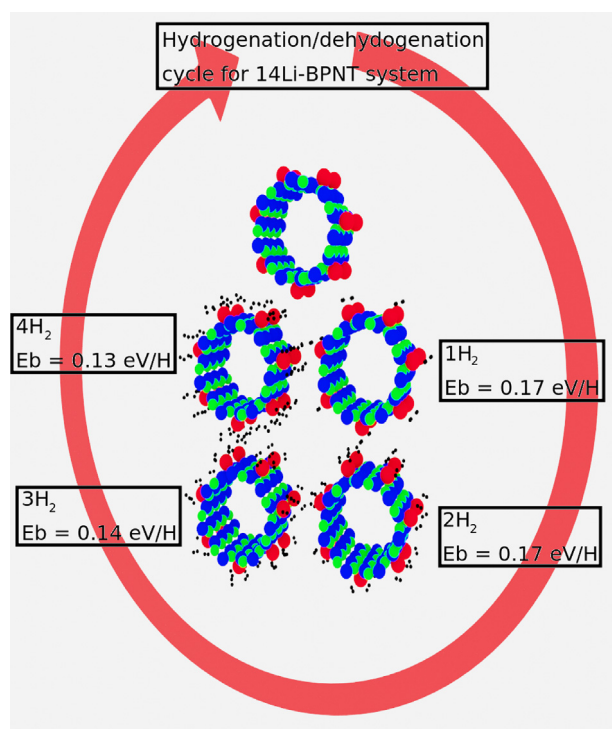


Fig. 6 – Hydrogenation/dehydrogenation cycle for the 14Li@BPNT, adsorbed with 1, 2, 3 and 4 H_2 molecules for each Li atom.

molecules adsorbed on 14 Li atoms is schematically summarized in the hydrogenation/dehydrogenation cycle in Fig. 6.

The optimized structure of the system with the highest H_2 concentration (14Li@BPNT(4 H_2) system) is showed in Fig. 5. The average distance between the Li atoms and the BPNT is slightly larger than that obtained for the system without H_2 , increasing from 1.82 Å (without H_2) to a value of 1.93 Å. The average distances between neighboring Li atoms on the

nanotube surface are 6.79 Å and 6.43 Å for Li atoms positioned perpendicularly and parallel to the z axis, respectively. The average distance between neighboring H_2 molecules is 2.74 Å, while the average distance between H atoms in the same molecule is 0.76 Å.

The dynamics of the H_2 desorption process in the 14Li@BPNT(4 H_2) structure was obtained by AIMD calculations, with the results for temperatures of 100, 200 and 300 K shown in Fig. 7. In order to verify how many H_2 molecules will remain close to the Li atoms as to justify an effective bond, we look at a cylindrical layer with a width of 2.5 Å just above the nanotube surface, as shown in Fig. 7. From a total of 56 H_2 molecules adsorbed on the Li atoms at $T = 0$ K, 32 H_2 molecules remain inside the cylindrical layer for $T = 100$ K, with this value decreasing to 19 for $T = 200$ K and 13 for $T = 300$ K, indicating that, at ambient temperatures, about 76% percent of the H_2 molecules are desorbed in the 14Li@BPNT(4 H_2) system.

The thermal stability of the 14Li@BPNT(mH_2) system regarding the charge/release process of H_2 molecules was studied, obtaining the desorption temperature (T_D) for these systems through the van't Hoff formula:

$$T_D = \frac{E_b}{k_B} \left(\frac{\Delta S}{R} - \ln(P) \right)^{-1} \quad (4)$$

where E_b is the H_2 average binding energy, k_B and R are the Boltzmann constant and the gas constant, respectively, ΔS is the variation in entropy from molecular gas to dissolved solid hydrogen, with a value of ≈ 130 J/(mol*K) and P is the equilibrium pressure (atm). The plots of this equation for the 14Li@BPNT(mH_2) systems with $m = 2$ (red line), 3 (green line) and 4 (blue line) ($m = 1$ wasn't considered because E_b is the same as for the $m = 2$ system, see Table 2) are shown in Fig. 8. These results shows that, for atmospheric pressure (1 atm), T_D is 126 K for the systems with low H_2 concentration and the highest E_b . The T_D value reduces to 104 K for the intermediate values of E_b ($m = 3$), and reaches a value of

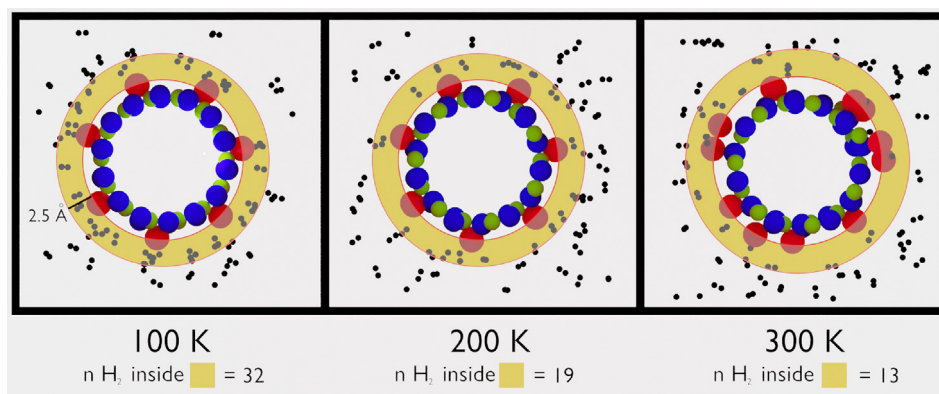


Fig. 7 – The snapshots of 14Li@BPNT (4 H_2) system as obtained at the end of 5 ps AIMD simulations at $T = 100, 200,$ and 300 K, with the number of H_2 molecules inside a cylindrical layer with width of 2.5 Å and internal section align with Li atoms.

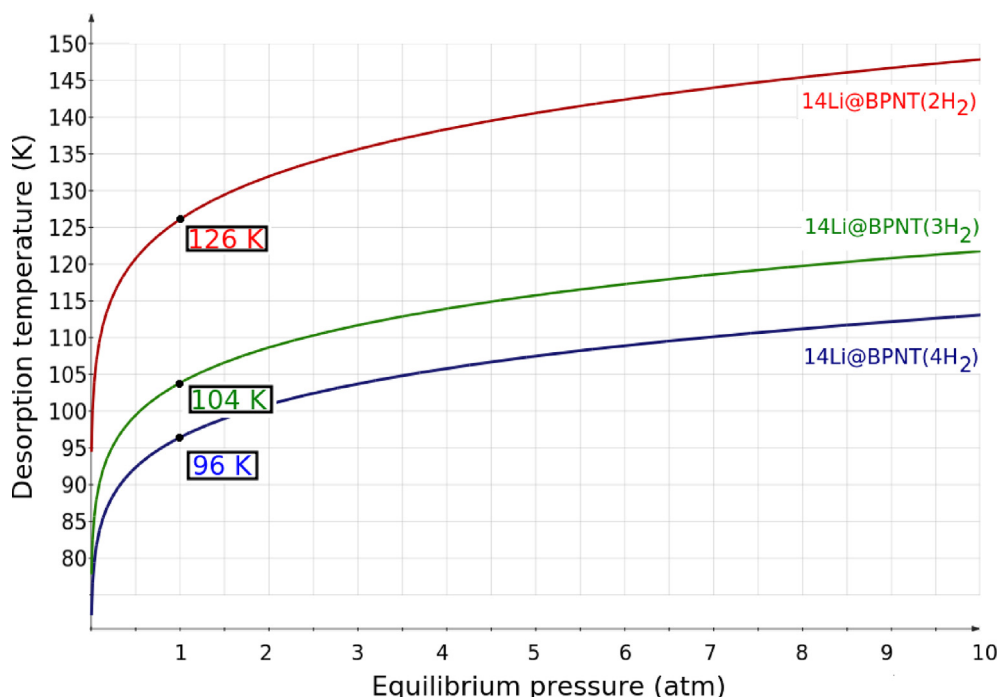


Fig. 8 – Dependence of H₂ desorption temperature T_D on the equilibrium pressure (1–10 atm) for the 14Li@BPNT(2H₂), 14Li@BPNT(3H₂) and 14Li@BPNT(4H₂) systems (red, green and blue lines, respectively). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

96 K for the system with the highest gravimetric density ($m = 4$).

Conclusions

In this work, we summarize the main findings regarding the possible use of lithium-functionalized (7,7) boron phosphide nanotubes as a promising materials-based H₂-storage media based on the framework of density functional theory and ab-initio molecular dynamics calculations. The average binding energy of Li-atoms on the nanotube sidewall, the bader charge-transfer analysis, and the total/projected density of states for pristine and different Li-concentration on (7,7)-BPNT surface have been firstly investigated to understand the Li-binding mechanism. The high binding energy of Li-atom adsorbed in different sites on (7,7) BPNT suppress the Li-clustering issue and the PDOS with charge transfer from Li-atom to the BPNT surface confirm that our materials can be used as efficient H₂-storage medium. Furthermore, it is demonstrated that during the hydrogenation and dehydrogenation cycle, each Li-atom can adsorb up to 4H₂-molecules with a great distance, ≈ 6.76 Å, between Li–Li, and H₂–H₂ distance of ≈ 2.74 Å. The Li-functionalized (7,7)-BPNT can store up to 56-H₂ molecules decorating the 14-Li atoms, with an average binding strength of 0.13 eV/H₂, which corresponds H₂-storage gravimetric density of about 4.63 wt%. In addition, the desorption temperature of 14Li@BPNT(56H₂) system was calculated based on the van't Hoff formula. It reveals that Li-functionalized BPNT can serve as a H₂-storage carrier at elevated temperatures in comparison the hydrogen critical

point. Therefore, our findings propose the use of such a BP nanotube system as an appropriate and convenient setup to achieve improved H₂-storage performance in concrete and practice-oriented applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge computational resources from the Swedish National Infrastructure (SNIC) and HPC2N. R.A. thanks the Swedish Research Council (VR-2016-06014 & VR-2020-04410) for financial support. P.C.P. is thankful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - Grant no 312388/2018-7. N.K. acknowledges the PPR2 project: (MISTERSFC-CNRST) for providing financial support. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

REFERENCES

- [1] Durbin D, Malardier-Jugroot C. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:14595–617.

- [2] Yang J, Sudik A, Wolverton C, Siegel DJ. *Chem Soc Rev* 2010;39:656–75.
- [3] Hu YH, Zhang L. *Adv Mater* 2010;22:E117–30.
- [4] Nechaev YS. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9023–31.
- [5] Yürüm Y, Taralp A, Veziroglu TN. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3784–98.
- [6] Ströbel R, Garche J, Moseley P, Jörissen L, Wolf G. *J Power Sources* 2006;159:781–801.
- [7] Khossossi N, Singh D, Ainane A, Ahuja R. *Chem Asian J* 2020;15:3390–404.
- [8] Rühl C, Appleby P, Fennema J, Naumov A, Schaffer M. *Energy Pol* 2012;50:109–16.
- [10] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. *Energy Fuels* 2005;19:2098–106.
- [12] Toma HE. *Coleção de Química Conceitual 3: Elementos Químicos e Seus Compostos*. 2012.
- [13] Chouhan N, Liu R-S, Zhang J. *Photochemical water splitting: materials and applications*. CRC Press; 2017.
- [14] Acar C, Dincer I. *J Clean Prod* 2019;218:835–49.
- [15] Müller K, Felderhoff M. *Energy Technol* 2018;6:443–4.
- [16] Khossossi N, Benhouria Y, Naqvi SR, Panda PK, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R. *Sustain Energy Fuels* 2020;4:4538–46.
- [17] Weng Q, Zeng L, Chen Z, Han Y, Jiang K, Bando Y, Golberg D. *Adv Funct Mater* 2021;31:2007381.
- [18] Sulaiman NN, Ismail M, Timmiati SN, Lim KL. *Int J Energy Res* 2021;45:2882–98.
- [19] Lakhnik AM, Kirian I, Rud A. The Mg/MAX-phase composite for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.081>. In press.
- [20] Pluengphon P, Tsuppayakorn-aek P, Inceesungvorn B, Ahuja R, Bovornratanaraks T. *J Phys Chem C* 2021;125:1723–30.
- [21] Tarasov BP, Fursikov PV, Volodin AA, Bocharnikov MS, Shimkus YY, Kashin AM, Yartys VA, Chidziva S, Pasupathi S, Lototsky MV. *Int J Hydrogen Energy* 2020;46:13647–57.
- [22] Chen Z, Zhao J, Yin L, Chen Z. *J Mater Chem* 2019;7:13284–92.
- [23] Zeng B, Li M, Zhang X, Yi Y, Fu L, Long M. *J Phys Chem C* 2016;120:25037–42.
- [24] Çakır D, Kecik D, Sahin H, Durgun E, Peeters FM. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:13013–20.
- [25] Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev* 1964;136:B864.
- [26] Kohn W, Sham L. *J Phys Rev* 1965;140:A1133.
- [27] Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B* 1996;54:11169.
- [28] Kresse G, Furthmüller J. *Comput Mater Sci* 1996;6:15–50.
- [29] Blöchl PE. *Phys Rev B* 1994;50:17953.
- [30] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B* 1999;59:1758.
- [31] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett* 1997;78:1396–1396.
- [32] Grimme S. *J Comput Chem* 2004;25:1463–73.
- [33] Khossossi N, Banerjee A, Benhouria Y, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R. *Phys Chem Chem Phys* 2019;21:18328–37.
- [34] Khossossi N, Panda PK, Singh D, Shukla V, Mishra YK, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R. *ACS Appl Energy Mater* 2020;3:7306–17.
- [35] Khossossi N, Shukla V, Benhouria Y, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R, Babu G, Ajayan PM. *Adv Theor Simulat* 2020;3:2000023.
- [36] Mirzaei M. *Z Naturforsch* 2010;65:844–8.
- [37] Rezaei-Sameti M. *Arab J Chem* 2015;8:168–73.
- [38] Jiang H, Shyy W, Liu M, Wei L, Wu M, Zhao T. *J Mater Chem* 2017;5:672–9.
- [39] Şahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger RT, Ciraci S. *Phys Rev B* 2009;80:155453.
- [40] Naqvi SR, Hussain T, Luo W, Ahuja R. *Nano Res* 2018;11:3802–13.
- [41] Singh D, Gupta SK, Sonvane Y, Ahuja R. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:22942–52.
- [42] Durgun E, Ciraci S, Yildirim T. *Phys Rev B* 2008;77:085405.

3.3 Artigo 3 (Submetido): α_1 -BNP₂ monolayers as auspicious anodes for lithium batteries

Neste trabalho, utilizamos cálculos de DFT para estudar as propriedades geométricas, eletrônicas e térmicas do alótropo α_1 da monocamada de BNP₂ e a possibilidade de utilizar esse material como ânodo em baterias de Li. O átomo de Li foi adsorvido em diversos sítios de adsorção na monolayer, com energia de ligação máxima de 3,01 eV. Além disso, cálculos de difusão para o átomo de Li em dois caminhos diferentes na superfície da monocamada de BNP₂ revelaram energias de ativação de 0,043 eV e 0,012 eV, valores bastante baixos que resultam em um aumento na condutividade iônica dos materiais. Posteriormente, obtemos as estruturas com diversos átomos de Li adsorvidos no material, com coberturas de 12,5%, 25%, 37,5%, 50%, 62,5% e 75%, resultando em uma voltagem de circuito aberta média de 0,58 eV vs Li/Li^+ , com uma capacidade específica máxima de 463,34 mAh/g.

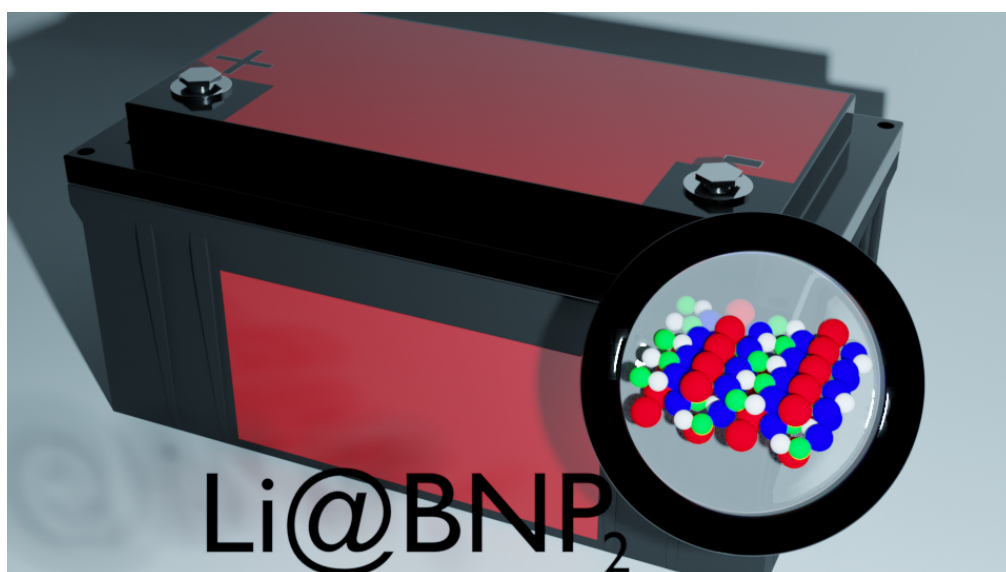
Também fizemos cálculos para obter o empilhamento mais estável entre duas monocamadas de BNP₂ e calculamos a energia de adsorção do átomo de Li em sítios de adsorção entre as camadas do BNP₂ e acima da bicamada. Posteriormente, obtemos novamente as estruturas com diferentes coberturas de Li na bicamada de BNP₂ e voltagens de circuito aberto para esses sistemas. Obtemos voltagens de circuito aberto são levemente maiores para a bicamada em comparação a monocamada. Esses resultados mostram que o material α_1 -BNP₂ é um possível candidato para ser usado em ânodos em baterias de Li.

Graphical Abstract

α_1 -BNP₂ monolayers as auspicious anodes for Lithium batteries

Günther Luft Cardoso, Paulo Cesar Piquini, Douglas Duarte Vargas, Rogério

José Baierle, Rajeev Ahuja



α_1 -BNP₂ monolayers as auspicious anodes for Lithium batteries

Günther Luft Cardoso^a, Paulo Cesar Piquini^a, Douglas Duarte Vargas^a,
Rogério José Baierle^a, Rajeev Ahuja^b

^a*Departamento de Física Santa Maria, 97105-900, RS, Brazil*

^b*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy Address
Two, Uppsala, 75120, Sweden*

Abstract

The geometric, electronic and thermal properties of α_1 allotrope of the BNP₂ layered material are described using first-principles density functional theory calculations. The possibility of application of this material as an anode in Li batteries is thoroughly explored. The Li atoms bind at different adsorption sites of the BNP₂ monolayer, with a maximum binding energy of 3.01 eV. Diffusion calculations for the Li atoms along two distinct pathways on the BNP₂ surface reveal activation energies of only 0.043 eV and 0.012 eV, which results in an enhancement of ionic conductivity of the Li atoms. Furthermore, structures with Li coverages of 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5% and 75% are shown to have an average open circuit voltage of 0.58 eV vs Li/Li⁺, with a maximum specific capacity of 463.34 mAh/g. We also performed calculations to predict the most stable stacking between two BNP₂ and calculated: the binding energy of the Li atom adsorbed in the sites between the BNP₂ layers and above the bilayer system; the OCV of the $Li_x@BNP_2$ bilayer for different

Li coverages. We found a slight increase in stability of the Li atom in the sites of adsorption of the bilayer, which results in a increase in the OCV for a given Li coverage. These results shows that the BNP_2 layered systems have advantageous features and can be considered as potential anodes in Li batteries.

Keywords: lithium batteries, ionic conductivity, open circuit voltage

1. Introduction

Since the production of the first Li-ion batteries (LiBs) in 1991, rechargeable batteries based on alkali metal ions became an indispensable component used as a reliable power source for a range of portable electronic devices, electric vehicles, and large-scale energy storage networks, popularizing the use of smartphones and other wireless devices that revolutionized global communications (1; 2; 3). However, the scientific community is continually attempting to enhance the properties of the currently available batteries, with the objective of developing new generations that are lighter, smaller, with higher power and energy densities, longer lifetimes and faster charging and discharging rates (4; 5; 6; 7; 8; 9).

The improvements of the properties of alkali metal ion batteries are generally accompanied by the investigation of the electronic and structural properties of candidate materials for the electrodes of the batteries. Since the exfoliation of graphene from graphite (10), the class of 2D-materials has received a lot of attention, and materials as silicene (11; 12), germanene (13), stanene

(14), phosphorene (15), quasi-2D transition metal dichalcogenides (TMD's) (16; 17; 18), hexagonal boron nitride monolayers (19; 20) among others have been extensively studied. Specifically, 2D-materials are candidates to anodes of alkali metal batteries due to properties as: (i) high specific surface areas, which may increase the velocity of the surface redox reactions(21; 22), and (ii) their smooth or buckled planar structures providing ion transport channels that can increase the ion conductivity(23). Moreover, 2D-materials may exhibit distinct and favorable properties as compared to their bulk counterparts, e.g., improved mechanical properties (higher Young modulus and flexibility), allowing materials to maintain their structures intact under high stress environments (24; 25; 26; 27)); low activation energy barriers for Li diffusion, decreasing the time of battery charge/recharge(28); enhanced thermal stability that increases the batteries safety(29; 30). In particular, several studies reported properties of 2D-materials for applications in batteries, such as hexagonal metal nitrides, borides and phosphides (31), blue-AsP monolayer (32), borophosphene monolayer(33), oxychalcogenide monolayers (V_2S_2O , V_2Se_2O , V_2Te_2O) (34) and Ti_2B monolayer (35).

Recently, Tománek and coworkers (36) performed density functional theory (DFT) calculations to investigate the electronic and geometrical properties of new 2D-materials, namely, the α_1 , α_2 , β_1 , β_2 allotropes of the BNP_2 ternary compound. These materials are semiconductors with band gap ranging from 1.4 to 2.2 eV. The stability of these structures were confirmed by phonon spectra and ab initio molecular dynamics calculations. Furthermore,

the authors obtained very high anisotropic carrier mobilities, reaching the maximum value of $1.5 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for the α_1 allotrope in one particular direction, which is related to large values of the elastic constant in this direction, and is associated to the ridges in the geometry of this allotrope. These ridges in the α_1 -BNP₂ monolayers geometries may provide ionic channels facilitating the ion diffusion, and opening the possibility of using these materials as anodes in Li batteries.

Aiming to find a powerful material to be used in Li batteries, in this work we carried out first-principles DFT calculations to study the electronic and geometric properties of the α_1 allotrope of the BNP₂ monolayer (henceforth called only BNP₂ monolayer), and its interaction with Li atoms at all possible adsorption sites in the monolayer. The activation energy barriers for the diffusion of Li atoms along different pathways on the monolayer have been determined. Further, the open-circuit voltages for several coverages (12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%) of the BNP₂ monolayer with Li atoms have also been calculated. We also investigated the effect of considering a bilayer system formed by BNP₂ monolayers, and the interaction of the bilayer with the Li atom adsorbed in several sites of adsorption. The open-circuit voltages were also calculated for the bilayer system with different Li coverages.

2. Methodology

All the electronic structure calculations, geometry optimizations, and Li adsorption studies were performed using the DFT (37; 38), as implemented

in VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)(39; 40) software.

The BNP_2 monolayer band structure and density of states (DOS) were obtained using a primitive cell with 16 atoms (4 B-atoms, 4-N atoms and 8-P atoms). A vacuum layer of 20 Å in the direction perpendicular to the BNP_2 monolayer plane (z-direction) was used in order to avoid the spurious interaction between monolayers in neighboring cells. The exchange and correlation energy was modulated using the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) functional (41). The interaction between the core and valence electrons was described by the projector-augmented-wave (PAW) method (42; 43). A cutoff of 600 eV for the plane-waves basis set was used to represent the Kohn-Sham valence states. A Monkhorst-Pack mesh of 10x10x1 k-points was used to sample the Brillouin Zone. The method of Grimme (44) has been used to describe the long-range forces between the BNP_2 monolayer and the Li atoms. The convergence criterion for the structural optimizations was chosen in order to make the Hellman-Feynman forces smaller than 10^{-2} eV/Å. The thermal stability of the BNP_2 monolayer was investigated using ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations in the NVT-ensemble, at 500 K and an integration step of 2 fs.

The interaction between the adsorbed Li atom and the BNP_2 monolayers and bilayers has been studied using a 2x2x1 supercell, and a sample of 6x6x1 Monkhorst-Pack k-points in the Brillouin zone. These enlarged unit cells contains 1 Li, 16 B, 16 N, and 32 P atoms for the monolayer and 2 Li, 32 B, 32 N and 64 P atoms for the bilayer system.

Different Li coverages of the BNP_2 monolayer and bilayer were investigated using the basin hopping Monte Carlo algorithm (BHMC). The BHMC calculations were performed using a $1 \times 1 \times 1$ unit cell and a cutoff energy of 450 eV, in order to reduce the computational effort. At least 50 structures were generated along the BHMC searches for stable structures. The three most stable structures selected by the BHMC search for each Li coverage were further optimized using a 600 eV energy cutoff and a $10 \times 10 \times 1$ k-point mesh.

3. Results and discussion

3.1. Structural and Electronic Properties of the BNP_2 monolayer

The optimized structure of the BNP_2 is shown in figure 1 a). The rectangular primitive cell of the BNP_2 monolayer is delimited by the lattice vectors \vec{a}_1 and \vec{a}_2 of lengths 8.40 Å and 5.98 Å, respectively. The optimized B-P, B-N, N-P, and P-P bond distances are, respectively, 1.94 Å, 1.41 Å, 1.78 Å and 2.24 Å. These lattice vectors and bond distances obtained are in very good agreement with literature (45).

To verify the thermal stability of the BNP_2 monolayer we carried out ab-initio molecular dynamics simulations (AIMD) in the NVT-ensemble at temperature of 500 K. Figure 1 b) shows the total energy of the system as a function of the AIMD steps as well as a snapshot of the BNP_2 monolayer at a simulation time of approximately 3.5 ps. The system preserves its structure throughout the simulation time, with the atoms oscillating around their

equilibrium positions.

The band structure and DOS of the BNP_2 monolayer are shown in figure 2. The system possess semiconductor behavior, with a direct band gap of approximately 0.48 eV in the Γ point. The valence band maximum and conduction band minimum comes mainly from p orbitals of the B, P and N atoms. The band gap value and the dispersion lines of the band structure are also in very good agreement with literature (45). The band structure obtained using the HSE06 hybrid functional is shown in figure S1. As can be noticed, the band gap is larger (1.51 eV) when the HSE06 hybrid functional is used. However, the shape of the sub-bands near the Fermi energy present similar behavior.

It is worth mentioning that the band structure and the size of the lattice vector \vec{a}_1 are significantly different when van der Waals interaction is not considered in the optimization procedure. Without van der Waals interaction the length of \vec{a}_1 is 8.76 Å, while the band gap is still direct but with a value of 0.62 eV. The optimized geometry, band structure and DOS for the BNP_2 without van der Waals interaction are shown in figure S2.

3.2. Li adsorption in the BNP_2 monolayer

The binding energy of a Li atom at all nonequivalent (top, hollow and bridge) adsorption sites on the BNP_2 have been calculated according to the following expression

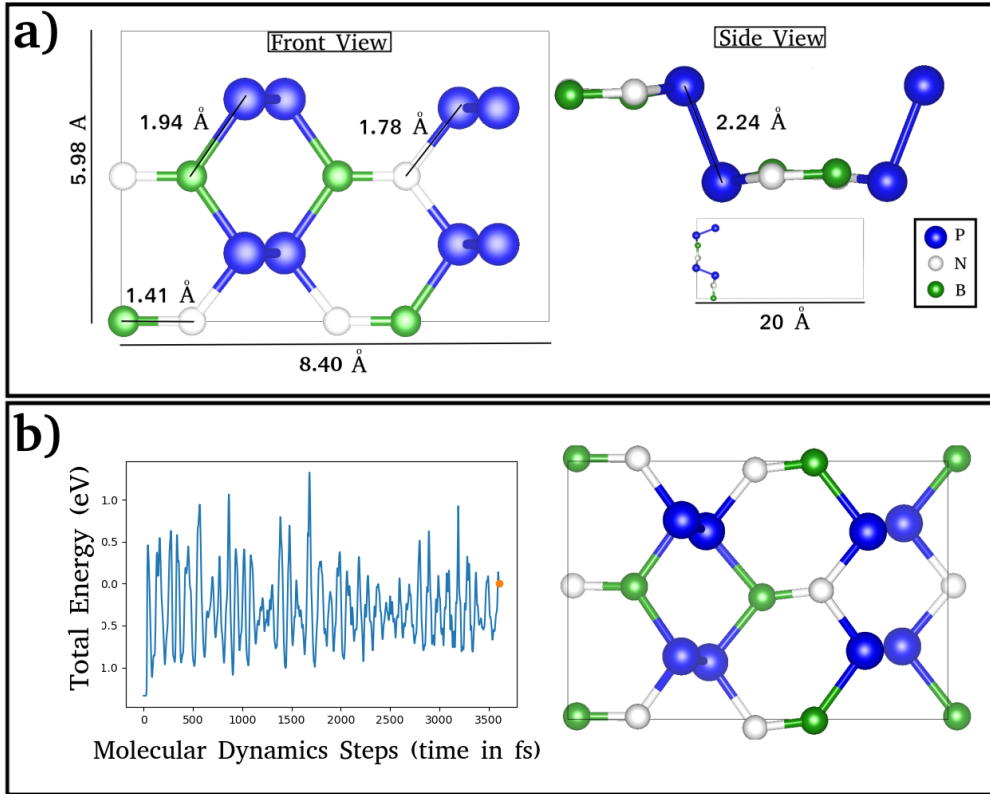


Figure 1: a) Top and side views of the BNP_2 optimized structure. The white, blue, and green circles represent the nitrogen, boron, and phosphorus atoms, respectively. b) (Left panel) Evolution of the BNP_2 monolayer total energy along an ab-initio molecular dynamics simulation at 500 K. (Right panel) Snapshot of α_1 - BNP_2 monolayer at a simulation time of 3.5 ps.

$$E_b = E_{\text{BNP}_2} + E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}_{0.0625}@\text{BNP}_2} \quad (1)$$

where E_{BNP_2} is the total energy of an enlarged $2 \times 2 \times 1$ BNP_2 monolayer supercell, E_{Li} is the total energy of one Li atom calculated in the same enlarged BNP_2 monolayer supercell and $E_{\text{Li}_{0.0625}@\text{BNP}_2}$ is the total energy of 1 Li atom

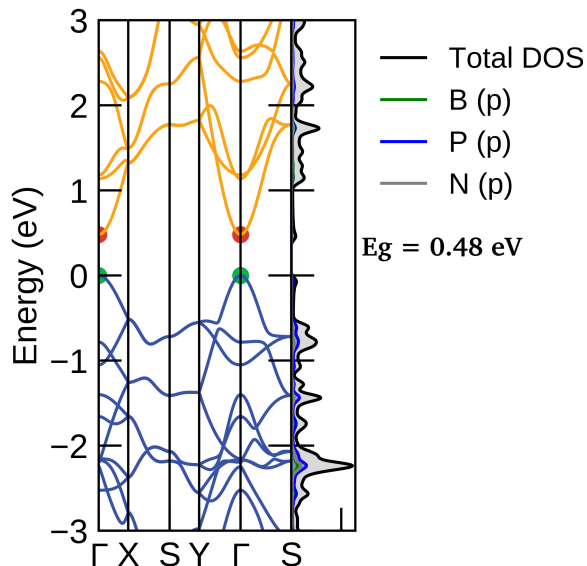


Figure 2: The band structure and the density of states (DOS) of the BNP_2 monolayer.

adsorbed on one of the non-equivalent adsorption sites of the $2 \times 2 \times 1$ BNP_2 monolayer supercell.

All non-equivalent sites for Li adsorption on the BNP_2 monolayer are shown in figure 3. Due to the buckled structure of the BNP_2 monolayer, it possess two distinct regions, one at the top (region 1) and another at the bottom of the ridges (region 2). The adsorption sites in region 1 are the top positions on the nitrogen (N1), boron (B1), and phosphorus (P1) atoms, the bridge position between B and N atoms (Br1), and the hollow position of a heteroatom ring (H1). Similarly, the adsorption sites in region 2 are the top positions (N2, B2, and P2), the bridge position (Br2), and the hollow position (H2). The Li adsorption at P2 top position is sterically inhibited

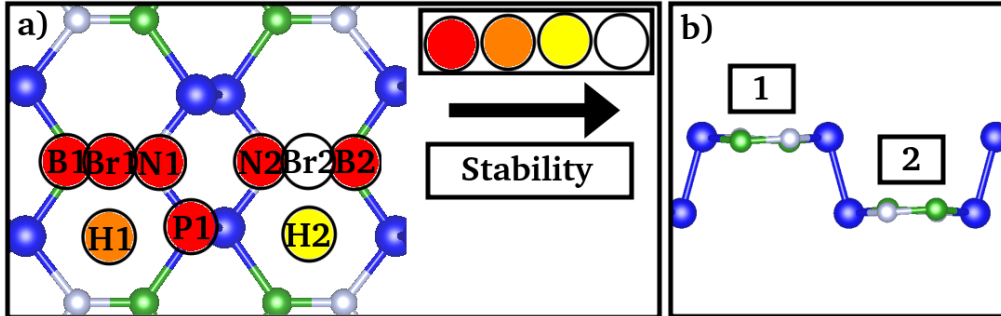


Figure 3: a) Top view of the BNP_2 monolayer showing the non-equivalent sites for the adsorption of a Li atom. The different adsorption sites are: B1, on top of a Boron atom at region 1; Br1, on a bridge site at region 1; N1, on top of a Nitrogen atom at region 1; H1, on a hollow site at region 1; P1, on top of a Phosphorus atom at region 1. The same specification is valid for the adsorption sites at region 2, i.e., B2, Br2, N2 and H2. The P2 adsorption site is sterically inhibited. The relative stabilities of the different adsorption sites are represented by colors. The most stable site for Li adsorption is represented in white, Br2. The next most stable site is shown in yellow, H2, and the third most stable site appears orange, H1. The red circles represent the non-stable sites for Li adsorption. b) (Side view) The region 1 and region 2 (bottom of the ridges) of the BNP_2 monolayer.

because of the large ionic radius of the Li atom. It should be noted that the two sides of the monolayer are equivalent, with the adsorption sites in one side being present also at the other side, with no additional non-equivalent adsorption sites for the Li atom..

The results for the total energies E_b and the equilibrium distances for the adsorption of a Li atom on the BNP_2 monolayer are summarized in table 1. For region 1 of the BNP_2 monolayer, the most stable adsorption site is the H1, with E_b being 1.82 eV and an equilibrium distance to the center of the ring of 1.72 Å. When the Li atom is initially on the N1, Br1, B1 and P1 positions it spontaneously migrate towards the Br2 position, with no energy barrier. In region 2 of the BNP_2 monolayer, the most stable position for

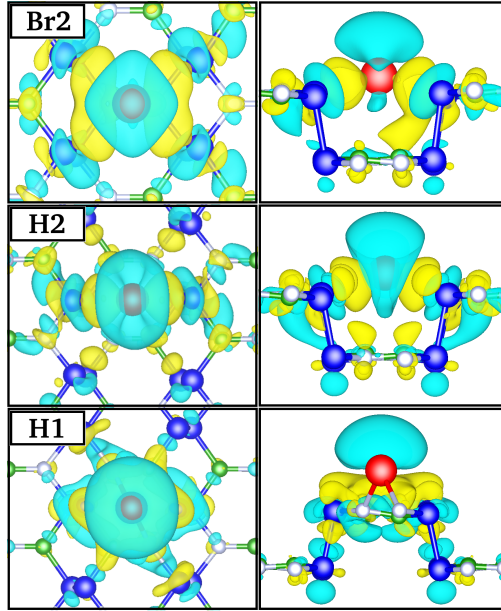


Figure 4: Charge density differences between BNP_2 monolayer interacting with an adsorbed Li atom and the isolated Li and BNP_2 systems. These charge differences were obtained for isosurfaces with $0.001 |e| \text{ \AA}^{-3}$, for the Li atom adsorbed on the Br2, H1 and H2 sites of the monolayer.

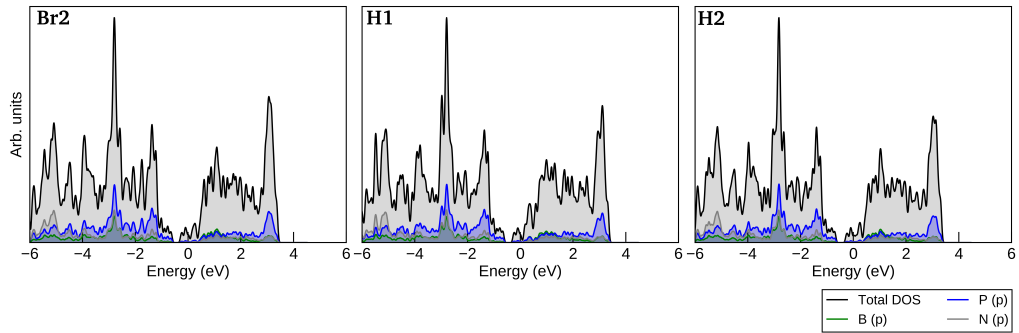


Figure 5: DOS for the BNP_2 monolayer with a Li atom adsorbed on the Br2, H1 and H2 adsorption sites. The Fermi levels are set to zero eV.

the Li atom is on Br2, with a E_b of 3.01 eV and an equilibrium distance of 2.89 Å. The second most stable position in the region 2 is H2, with a E_b of 2.93 eV and an equilibrium distance of 3.04 Å. The E_b for the Li adsorbed on Br2 and H2 are very close each other, result that will be confirmed in the CI-NEB calculations. For the initial positions N2 and B2, the Li atom migrate to the Br2 site. These results show that there are three stable sites for Li adsorption on BNP₂ monolayer. The two most stable ones are on region 2, with the most stable being Br2, followed by H2. The less stable, H1, is on region 1. The adsorption sites are shown in figure 3, where their relative stabilities are represented by colors, with the most stable one in white, followed the yellow and then the orange circles. The unstable sites for Li adsorption are represented by the red circles.

In order to understand the Li–BNP₂ interaction at the different adsorption sites, the charge density differences ($\Delta\rho(\vec{r})$) between the isolated reactants (Li and BNP₂ monolayer) and the interacting system (Li + BNP₂) have been calculated. These $\Delta\rho(\vec{r})$ are shown in figure 4 for the Li on the Br2, H2 and H1 adsorption sites. The blue and yellow isosurfaces represent, respectively, the depletion and accumulation of the electronic charge density. It can be seen that at the most stable adsorption site, Br2, the Li atom makes bonds with four P atoms, two at each side of the kinks between regions 1 and 2 of the monolayer. The charge redistribution shows that there is a delocalized charge accumulated in the region between the Li and P atoms at each kink. For the second most stable adsorption site, H2, the Li atom

	Binding Energy (eV)	Bader (e)	Distance (\AA)
Br2	3.01	+0.71	2.89
H2	2.93	+0.66	3.04
H1	1.82	+0.79	1.72

Table 1: Values of the binding energies, E_b , the equilibrium distances between the Li atom and the BNP_2 monolayer, and the Bader charge differences for the Li atom adsorbed on the Br2, H2 and H1 adsorption sites of the monolayer.

bonds with only two P atoms, one at each kink. Again, there is a charge accumulation between the Li and P atoms. For the adsorption at the H1 site, a more extensive delocalization of the redistributed charge is observed, with all the six atoms of the hexagonal ring surrounding the hollow position taking part of the interaction.

The Bader charge analysis on the Li atom due to the adsorption at the Br2, H2, and H1 sites of the BNP_2 monolayer is shown in table 1. It can be seen the Li atom lose electrons, becoming a positively charged ion. The variation of the Bader charges on the P atoms participating in the bonds show that these atoms have a small (almost zero) charge depletion.

Figure 5 shows the DOS of the Li adsorbed in the Br2, H2 and H1 sites, where the Fermi energy is set to 0 eV. It is interesting to observe that the adsorption of a Li atom transforms the semiconducting BNP_2 monolayer into a metallic system, which is a very desirable property for battery applications.

3.3. Li diffusion on BNP_2

The charge-discharge rate of rechargeable batteries is characterized by diffusion barriers, a key parameter to evaluate the mobility of lithium ions

and the most important property for the selection of electrode materials.

To study the diffusion properties of a Li atom adsorbed on BNP_2 monolayer, we examined the optimal diffusion pathways and calculated the corresponding diffusion barriers by using the climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) method (46). The results are shown in figure 6, where we considered two pathways. The first pathway is above the ridge (region 1), with the beginning and ending points being two adjacent hollow (H1) adsorption sites connected through the bridge site Br1. The activation energy for this diffusion pathway is calculated to be 0.043 eV. The second pathway, in region 2, starts and ends in two adjacent bridge (Br2) adsorption sites, with the Li atom moving through the hollow (H2) site. The activation energy for this second pathway is calculated to be only 0.012 eV. In figure 6 the first pathway is represented by the points A, B and C, while the second pathway is represented by the points D, E and F.

These values for the activation energies are very low when compared with some of the results obtained for Li diffusion in previous works (0.539 eV for h-BAs (47), 0.21 eV for borophane (48), 0.025 eV for borophene (49), 0.25 eV for MoS_2 (50), 0.22 eV for VS_2 (51), 0.32 for graphene (52)). These low values for the activation energies facilitate the diffusion of the adsorbed Li atoms, with the ridges in the BNP_2 providing channels for ion diffusion throughout the material. This can be seen using the Nernst-Einstein equation for ionic conductivity (53):

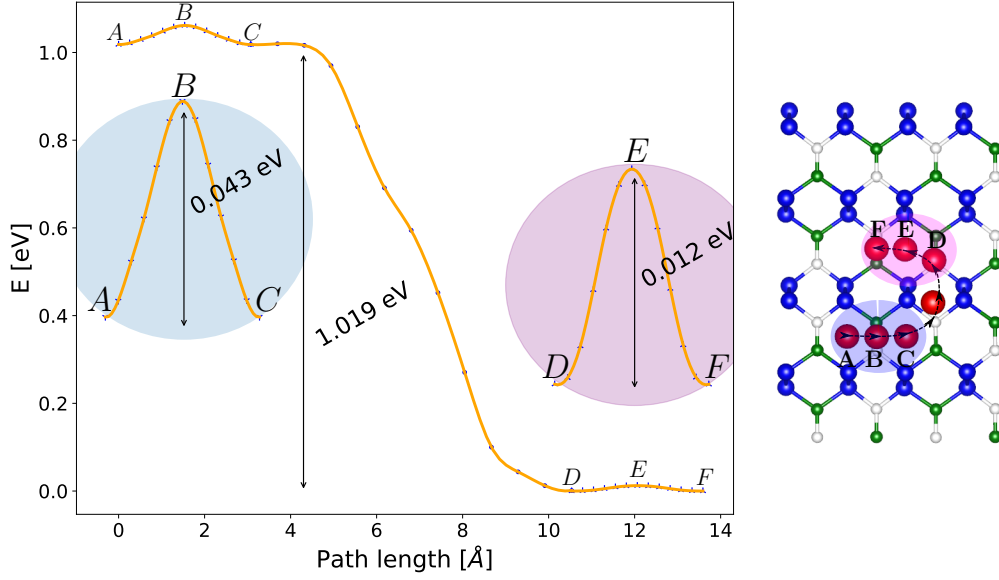


Figure 6: Total energy profile of a Li atom adsorbed on BNP₂ monolayer. The activation energy for Li diffusion from points A to C, 0.043 eV, is highlighted in the blue shadow area, in the region 1 of the monolayer, whereas the activation energy for the Li diffusion from point D to point F, 0.012 eV, is show within the red shadow area, at region 2 of the monolayer.

$$\sigma(T) = \frac{N_{Li}e^2D(T)}{VK_bT} \quad (2)$$

where N_{Li} is the number of Li atoms, V is the volume of the unit cell, e is the electronic charge, T is the temperature, K_b is the Boltzmann constant and $D(T)$ is the ion diffusivity, given by the Arrhenius law (53):

$$D(T) \approx D_0 e^{\frac{-E_a}{K_b T}} \quad (3)$$

where E_a is the activation energy, obtained through the use of the CI-NEB method. From these equations, it follows that low activation energies lead to higher diffusivities and higher ionic conductivity.

The ratio between the ionic conductivity of the BNP_2 and a general material named X is given by the following equation:

$$\frac{\sigma(T)_{\text{BNP}_2}}{\sigma(T)_X} = e^{\frac{-(0.012\text{eV} - E_a^X)}{k_b T}} \quad (4)$$

where E_a^X is the activation energy of the system to be compared. The ratio between conductivities of the BNP_2 and Borophene, VS_2 , MoS_2 and graphene are shown in figure S3. We can notice that the ionic conductivity of the BNP_2 monolayer is higher than all these other materials, As an impressive example, it is 1.4×10^7 times the ionic conductivity of the graphene for $T = 300\text{K}$.

3.4. Voltage profile of $\text{Li}_x\text{@BNP}_2$ systems

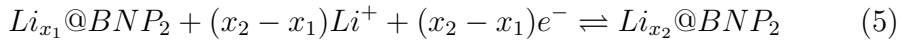
The data for the adsorption of one Li atom on the BNP_2 monolayer were used to extend the study to systems with different Li coverages of the monolayer, the Li_xBNP_2 systems.

The different $\text{Li}_x\text{@BNP}_2$ systems, with $x = 0.250, 0.50, 0.750, 1.0, 1.25$ and 1.50 , were studied using a $1 \times 1 \times 1$ BNP_2 monolayer and 1, 2, 3, 4, 5 and 6 adsorbed Li atoms, respectively. The most stable structures for $x = 0.50, 1.00$, and 1.50 were obtained using the BHMC method. From the structures for these three coverages, the structures for the $x = 0.25, 0.75$ and 1.25 coverages were straightforwardly obtained since, e.g., for $x = 0.75$ there

is only one non-equivalent possibility to include one extra Li atom on the most stable structure obtained for $x = 0.50$. For the systems with $x = 1.75$ and 2, the BNP_2 monolayer became highly distorted and, therefore, these Li coverages weren't considered further in this work. The first nine most stable structures for each $Li_x@BNP_2$ system obtained in the BHMC search are shown in figure S4.

The results for the most stable structures of each of the $Li_x@BNP_2$ systems are shown in figure 7. One can notice that these systems show slightly different values for the lattice vectors. However, these changes are small, and the whole structure remains stable. It is seen that the Br2 sites on the two sides of the monolayer are the first to be filled, followed by the H2 sites. These results could be expected from the relative stabilities of these sites for the adsorption of one Li atom.

Considering the following anode half-cell reaction vs Li/Li^+ :



the open circuit voltage (OCV) between the $Li_{x_1}@BNP_2$ and $Li_{x_2}@BNP_2$ systems can be calculated using the following equation (48):

$$OCV(V) = \frac{-(E[Li_{x_2}@BNP_2] - E[Li_{x_1}@BNP_2] - (x_2 - x_1)E[Li_{BCC}])}{(x_2 - x_1)e} \quad (6)$$

The formation energy of the $Li_x@BNP_2$ system, on the other hand, is

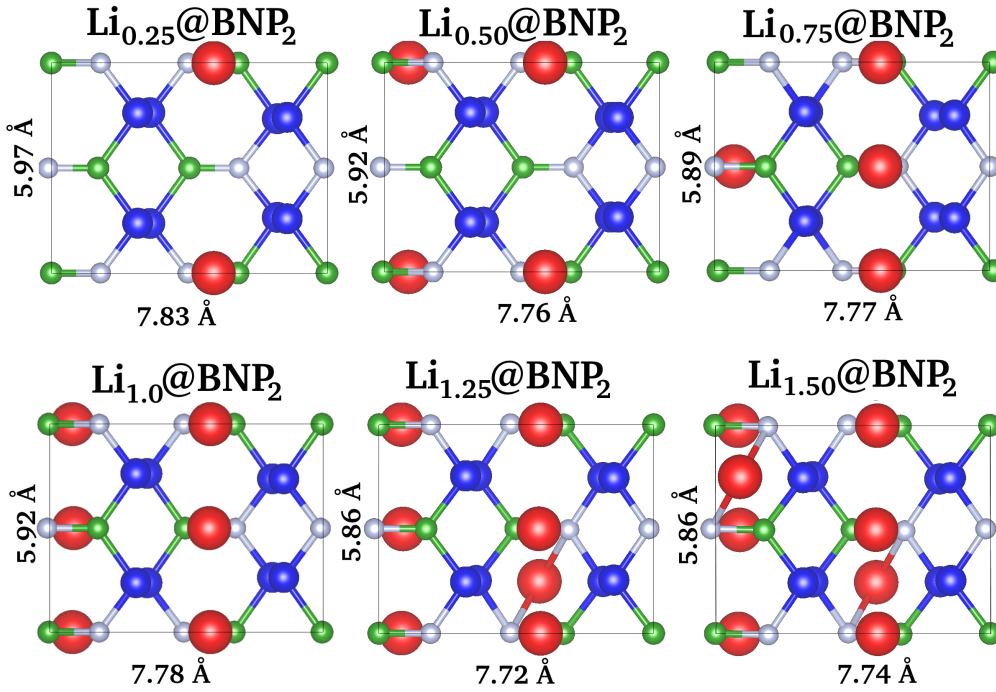


Figure 7: Optimized structures for the $Li_x@BNP_2$ interacting systems with $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25$ and 1.50 .

calculated considering the pristine BNP_2 and the $Li_{1.50}@BNP_2$ Li coverage reference states, according to the equation (48):

$$E_f = E[Li_x@BNP_2] - \frac{(x * E[Li_{1.50}@BNP_2] + (1.50 - x) * E[BNP_2])}{1.50} \quad (7)$$

where $E[Li_{x_i}@BNP_2]$ is the total energy of the fully optimized $Li_{x_i}@BNP_2$ system, $E[Li_{BCC}]$ is the total energy of one Li atom in a body centered cubic Li crystal, and $(x_2 - x_1)$ represents the number of Li atoms participating in

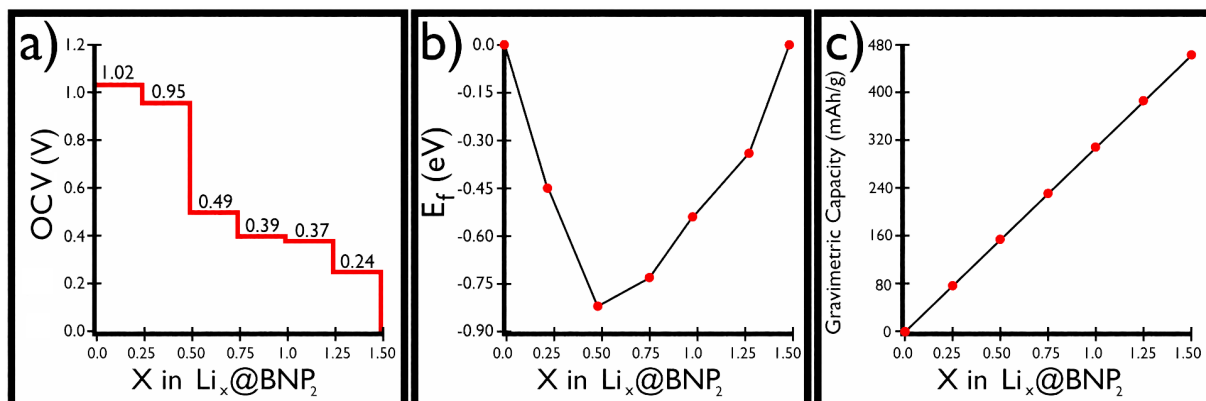


Figure 8: a) Open circuit voltages, OCV; b) formation energies, E_f ; and c) Specific capacity of the $\text{Li}_x\text{@BNP}_2$, C, as a function of the Li stoichiometry $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25$ and 1.50 .

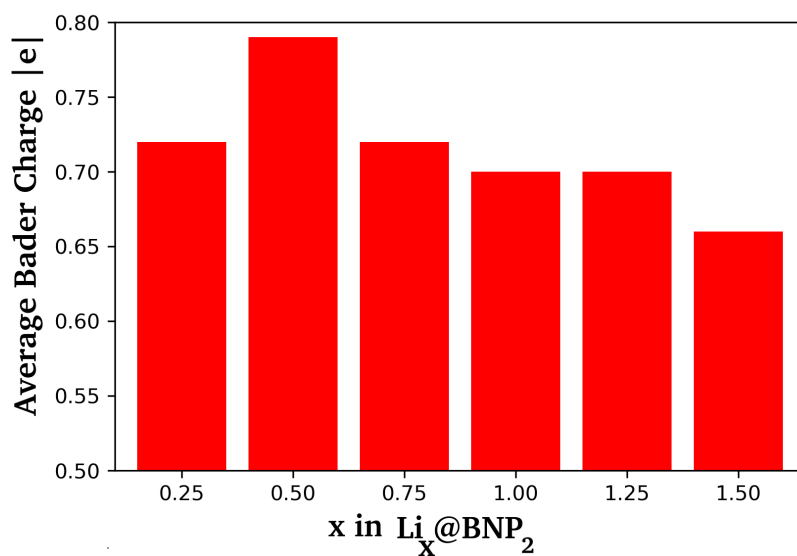


Figure 9: Average Bader charge difference of the $\text{Li}_x\text{@BNP}_2$ as a function of the Li stoichiometry $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25$ and 1.50 .

the reaction. The thermodynamic stability of the $Li_x@BNP_2$ system requires negative values of E_f .

Further, the theoretical specific capacity (or gravimetric capacity) of the BNP_2 is calculated through the relation (47):

$$C(mAh/g) = \frac{nF}{m_{BNP_2}} \quad (8)$$

where F is the Faraday constant, n is the number of Li ions adsorbed in the system and m_{BNP_2} is the molar mass of the BNP_2 monolayer.

The results for the OCV are presented in 8 a). It can be seen from this figure that these values decrease with the increase of x in the $Li_x@BNP_2$ systems. The highest value in the first plateau is 1.02 V, occurring between the BNP_2 and $Li_{0.25}@BNP_2$ systems. For the second, third, fourth, fifth and sixth plateaus, the OCV values are 0.95 V, 0.49 V, 0.39 V, 0.37 V and 0.24 V, respectively, corresponding to $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00,$ and 1.25 . The average value for the OCV is 0.58 V, which is higher than those for conventional graphite anodes (0.11 V)(54) as well as other 2D materials such as BA_s (0.49 V (47)), GeS (0.20 V (55)) and BP (0.18 V (56)). The increase of this average voltages is a key factor for producing higher energy density batteries, which is a very desirable property (57).

The calculate formation energies values, E_f , are shown in figure 8 b). As can be seen from this figure, all the studied systems are thermodynamically stable, with the lowest value E_f being -0.82 eV for the $Li_{0.50}@BNP_2$ system,

followed by the $Li_{0.75}@BNP_2$, $Li_{1.0}@BNP_2$, $Li_{0.25}@BNP_2$ and $Li_{1.25}@BNP_2$ systems, with $E_f = -0.73$ eV, -0.54 eV, -0.45 eV and -0.33 eV, respectively.

The specific capacities are shown in shown in figure 8 c). The highest specific capacity, 463.34 mAh/g, was obtained for the $Li_{1.50}@BNP_2$ system. This system has 6 Li adsorbed atoms in a BNP_2 monolayer unit cell containing 4 B, 4 N, and 8 P atoms. These results are comparable with those obtained in other works, e.g., $C = 522.08$ mAh/g for the Li atoms adsorbed on h-BAs (47).

Finally, to investigate the charge transfer of the Li atoms of the $Li_x@BNP_2$ systems for a given Li coverage, we performed the average Bader charge analysis, which is the sum of the Bader charge of all Li atoms divided by the number of Li atoms. The results are shown in figure 9. For $x = 0.25$, the average Bader charge is $0.71 |e|$, which is the same result obtained in the section above for one Li atom adsorbed in a supercell. For $x = 0.5$, the average Bader charge increase to $0.79 |e|$, which is the maximum value obtained in this work. For $x = 0.75, 1.0, 1.25$ and 1.50 , the average Bader charge decreases, reaching values of $0.72, 0.70, 0.70$ and $0.66 |e|$, respectively.

3.5. BNP_2 bilayer: stackings, Li adsorption and voltage profile

A more realistic approach for the investigation of the properties of the BNP_2 for Li batteries applications would be to consider the intercalation of Li atoms in different sites of adsorption in the substrate with more than one layer with the most stable stacking. In this work, we considered a bilayer

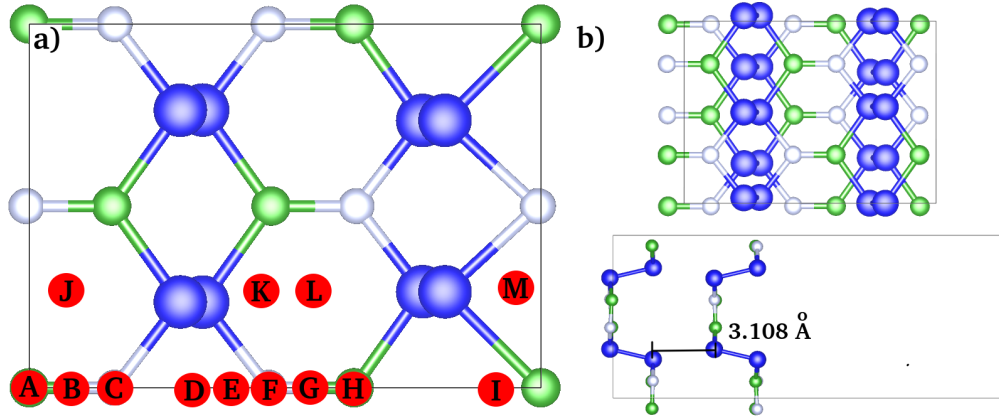


Figure 10: a) Different stacking the xy plane of two BNP_2 monolayers. The red circles indicates translation vectors in relation with the origin localized in the position 2. b) optimized structure of the most stable stacking configuration (position 10 in figure a)).

substrate, formed due the van der Waals interactions between two adjacent BNP_2 monolayers.

All the 13 stackings considered in this work are shown in part a) of the figure 10. The red circles are marked with the letters i , where i can be A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L and M, where the A position indicates the origin of the lattice vectors and it is the position of the B atom (in green). These red circles corresponds to a specific position in the xy plane of the layer. A stacking is considered by two letters, A: i (for example, A:A, A:B, A:C and so forth), indicating that the A position of the first layer have the same xy coordinate of the i position of the second layer.

The binding energy of the BNP_2 bilayer is given by:

$$E_b = 2 * E_{BNP_2} - E_{BNP_2^{bilayer,A:i}} \quad (9)$$

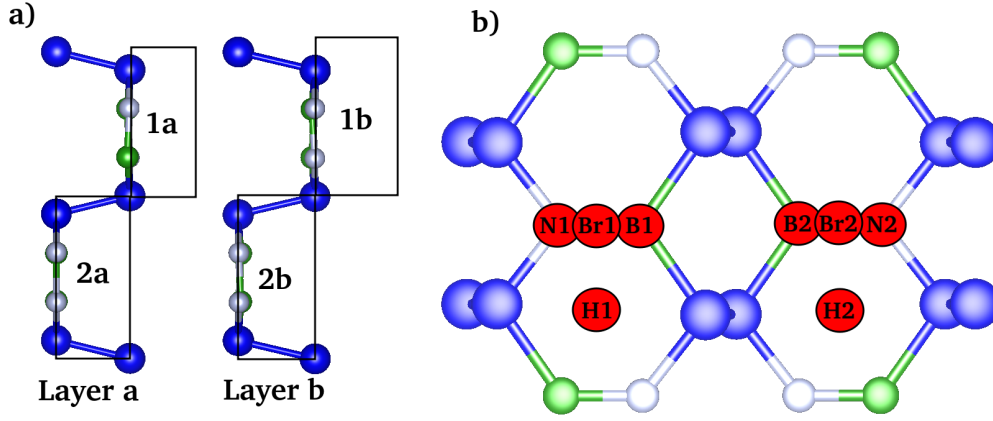


Figure 11: a) Regions for the Li adsorption in the BNP_2 bilayer. The layers are called layer a and layer b, with regions 1a and 2a corresponding to the regions on the top and bottom of the ridges, respectively, in the region between the layers; the regions 1b and 2b are the regions at the top and bottom of the ridges on the external surface of the bilayer. b) different sites of adsorption for the Li atom in a BNP_2 monolayer.

where E_{BNP_2} is the energy of the BNP_2 monolayer and $E_{BNP_2^{bilayer,Ai}}$ is the energy of the bilayer with staking A:i. The way it was defined, positive values E_b indicates an reduction of the total energy when two BNP_2 monolayers are in a close distance from each other, increasing the stability of the system.

The results of E_b are positive for all stakings, ranging between 0.92 eV and 0.72 eV for the A:M and A:K stakings, respectively. The results of the optimized structure of the BNP_2 bilayer in the A:M staking is shown in part b) of 10. As can be seeing in the figure, the BNP_2 monolayers moves in relation to each other as compared with the A:M staking, until there is a alignment between the P atoms in both monolayers. As shown in the figure, the distances between two BNP_2 layers in the most stable stacking is 3.108

	Binding Energy (eV)	Distance (Å)
Layer a		
Br1	3.2	2.26
H2	3.2	3.17
Layer b		
H1	1.95	1.7
H2	3.02	3.02
Br2	3.09	2.82

Table 2: Values of the binding energies and the equilibrium distances between the Li atom and the BNP_2 monolayer, being this monolayer layer a or layer b.

Å.

Once that we have the most stable staking of two BNP_2 , the next step was adsorb one Li atom in different sites of adsorption, both between the layers and on the top of one of the layers. As can be seeing in figure 11 a), we subdivided the space as follows: the layers are called layer a and layer b; the region 1a is region at top of the ridge of the layer a and 2a is the region at the bottom of the ridge of layer a; the region 1b is the region at the top of the ridge of layer b and region 2b is the bottom of the ridge of layer b. In figure 11 b) we can define the sites of adsorption N1, Br1, B1, H1, B2, Br2, N2 and H2, the same sites of adsorption for a BNP_2 monolayer as specified in the sections above. We have one of these sites of adsorption for each layer (layer a and layer b). The binding energy was calculated in a 2x2x1 supercell, with the same expression as used for the Li adsorbed in the monolayer.

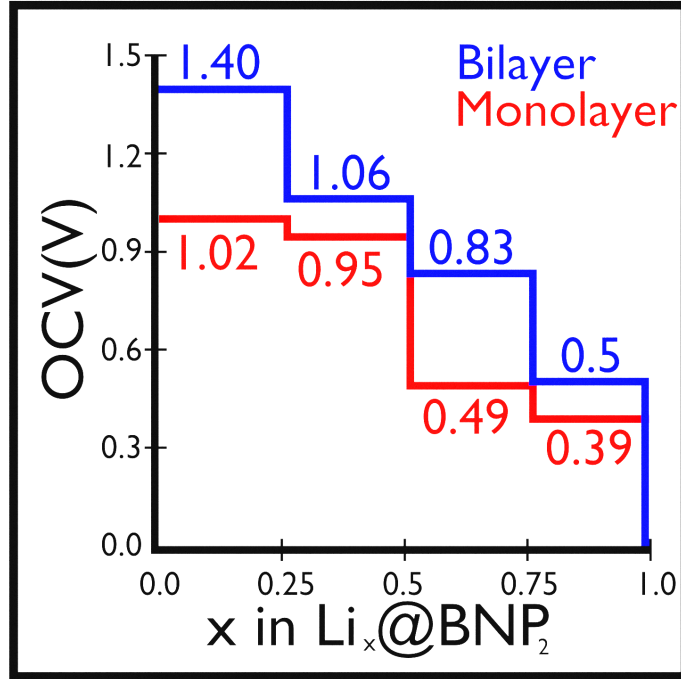


Figure 12: a) Regions for the Li adsorption in the BNP_2 bilayer. The layers are called layer a and layer b, with regions 1a and 2a corresponding to the regions on the top and bottom of the ridges, respectively, in the region between the layers; the regions 1b and 2b are the regions at the top and bottom of the ridges on the external surface of the bilayer. b) different sites of adsorption for the Li atom in a BNP_2 monolayer.

The results of E_b for the Li atom adsorbed in different site of the bilayer is summarized in table 2. In the layer a, the final positions for the adsorbed Li atom are Br1 and H2, with values of E_b of 3.2 eV, for both sites of adsorption. In the layer b, the Li moved away towards the final positions H1, H2 and Br2, with E_b of 1.95, 3.02 and 3.09 eV, respectively. Compared with the results for the monolayer, we can notice an slight increase in the values of E_b for all the adsorption sites, which results in a increase of the stability of the

system, specially for the Li atom adsorbed in layer a (between the layers). For the most stable site of adsorption (Br1 and H2) the energy difference in relation with the most stable site of adsorption in the monolayer is 0.19 eV.

With the most stable sites of adsorption for the Li atom in the bilayer, we performed BHMT calculations to predict the most stable structure of the bilayer for a given Li coverage. This calculations were performed with the same parameters described in the methodology section, in the unit cell. We performed 6 BHMT calculations, changing the number of Li atoms by 2, so the bilayer systems contains 2, 4, 6, 8, 10 and 12 Li atoms, which corresponds to the interacting system with chemical formula Li_xBNP_2 with $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ and 1.50 . It's important to notice that a BNP_2 monolayer with n Li atoms adsorbed gives the same stoichiometry x than a BNP_2 bilayer with 2n Li atoms adsorbed. This is important when we compare the results of OCV between the monolayers and bilayers. After we found the most stable structures for a given Li coverage, we performed the full optimization in the systems, as before.

The OCV for the bilayer Li_xBNP_2 was calculated with the same formula described in the sections above, and the results are shown in figure 12. The bilayer systems were too unstable for Li coverage corresponding to $x = 1.25$ and 1.50 , and were therefore not considered. The blue plateaus in the figure corresponds to the OCV calculated for the bilayer systems, while the red plateaus corresponds to the OCV calculated for the monolayer. We can notice an slight increase in the values of OCV for all Li coverages, with this

values changing from 1.02 to 1.4 V for x between 0 and 0.25, 0.95 to 1.06 V for x between 0.25 and 0.50, 0.49 to 0.83 V for x between 0.49 and 0.83 V for x between 0.5 and 0.75 and 0.39 to 0.5 V for x between 0.75 and 1.0. Therefore, we conclude that, a more realistic first principles study of a bilayer material composed by BNP_2 monolayers increases the energy density of the batteries in comparison with a system composed only by one monolayer.

4. Conclusions

First principles calculations were performed to study the structural, electronic and thermal properties of the α_1 allotrope BNP_2 monolayer and its possible application as anodes in Li batteries. The BNP_2 monolayer is verified to be a thermodynamically stable semiconductor with a direct band gap 0.48 eV, with a buckled geometry. It was found that a Li atom adsorbs preferentially at a bridge position of the trenches of the monolayer with a binding energy of 3.01 eV, followed by the adsorption at hollow positions at the trenches and ridges of the monolayers, with binding energies of 2.93 eV and 1.82 eV, respectively. All these systems with one adsorbed Li atom show metallic behavior. Very low activation energies of 0.043 eV and 0.012 eV along two different pathways are calculated for the diffusion of the adsorbed Li atom on the BNP_2 monolayer, implying in an improved ionic conductivity and charge/discharge rates of Li atoms. Different Li coverages of the BNP_2 monolayer have been explored, with all systems presenting negative formation energies. A high average open circuit voltage of 0.58 V among the

different Li coverages was determined, showing a desirable enhancement of the energy density of these materials for their use as anodes in Li batteries. Further, gravimetric capacities as high as 463.34 mAh/g have been found for the Li coverage BNP_2 monolayers. In order to evaluate the effect of considering a bilayer system, we performed calculations to find the most stable stacking between two BNP_2 monolayers, and adsorbed Li atoms in different sites of adsorption between the layers and above the bilayer system. We found a maximum E_b of 3.2 eV, which is about 0.19 eV than the maximum E_b calculated for the Li adsorbed in the monolayer. We also obtained the structures of the $\text{Li}_x@ \text{BNP}_2$ for the bilayer, and found OCV that are slightly higher than the values obtained for the monolayer system. All these facts make the α_1 allotrope of the BNP_2 monolayer and bilayer a very promising material to act as anodes for Li batteries.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

5. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the computational resources from the Swedish National Infrastructure (SNIC) and HPC2N. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. P. C. P. is thankful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq -

Grant n° 312388/2018-7. R. A. thanks to Swedish Research Council (VR-2016-06014) for financial support. The authors also acknowledge CEPAD-UFSM for the computational time.

References

- [1] J. B. Goodenough, K.-S. Park, The li-ion rechargeable battery: a perspective, *Journal of the American Chemical Society* 135 (4) (2013) 1167–1176.
- [2] J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable li batteries, *Chemistry of materials* 22 (3) (2010) 587–603.
- [3] A. Banerjee, R. B. Araujo, R. Ahuja, Unveiling the thermodynamic and kinetic properties of $\text{Na}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($x=0-2$): toward a high-capacity and low-cost cathode material, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (46) (2016) 17960–17969.
- [4] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011) 171–179.
- [5] K. T. Nam, D.-W. Kim, P. J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y.-M. Chiang, A. M. Belcher, Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes, *science* 312 (5775) (2006) 885–888.

- [6] F. Zou, X. Hu, L. Qie, Y. Jiang, X. Xiong, Y. Qiao, Y. Huang, Facile synthesis of sandwiched Zn₂GeO₄-graphene oxide nanocomposite as a stable and high-capacity anode for lithium-ion batteries, *Nanoscale* 6 (2) (2014) 924–930.
- [7] X. Sun, C. Yan, Y. Chen, W. Si, J. Deng, S. Oswald, L. Liu, O. G. Schmidt, Three-dimensionally “curved” NiO nanomembranes as ultra-high rate capability anodes for Li-ion batteries with long cycle lifetimes, *Advanced Energy Materials* 4 (4) (2014) 1300912.
- [8] J. Wang, Q. Zhang, X. Li, B. Zhang, L. Mai, K. Zhang, Smart construction of three-dimensional hierarchical tubular transition metal oxide core/shell heterostructures with high-capacity and long-cycle-life lithium storage, *Nano Energy* 12 (2015) 437–446.
- [9] N. Khossossi, A. Banerjee, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, Ab initio study of a 2d h-bas monolayer: a promising anode material for alkali-metal ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (33) (2019) 18328–18337.
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science* 306 (5696) (2004) 666–669.
- [11] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Silicene: compelling experimen-

- tal evidence for graphenelike two-dimensional silicon, *Physical review letters* 108 (15) (2012) 155501.
- [12] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, G. Le Lay, Graphene-like silicon nanoribbons on ag (110): A possible formation of silicene, *Applied Physics Letters* 96 (18) (2010) 183102.
- [13] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, J. E. Goldberger, Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue, *ACS nano* 7 (5) (2013) 4414–4421.
- [14] F.-f. Zhu, W.-j. Chen, Y. Xu, C.-l. Gao, D.-d. Guan, C.-h. Liu, D. Qian, S.-C. Zhang, J.-f. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene, *Nature materials* 14 (10) (2015) 1020–1025.
- [15] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility, *ACS nano* 8 (4) (2014) 4033–4041.
- [16] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der waals heterostructures, *Nature* 499 (7459) (2013) 419–425.
- [17] M. Pumera, Z. Sofer, A. Ambrosi, Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (24) (2014) 8981–8987.
- [18] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano,

- Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature nanotechnology* 7 (11) (2012) 699–712.
- [19] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure, *Science* 317 (5840) (2007) 932–934.
- [20] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, et al., Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers, *Nano letters* 10 (8) (2010) 3209–3215.
- [21] L. Peng, Y. Zhu, D. Chen, R. S. Ruoff, G. Yu, Two-dimensional materials for beyond-lithium-ion batteries, *Advanced Energy Materials* 6 (11) (2016) 1600025.
- [22] E. Pomerantseva, Y. Gogotsi, Two-dimensional heterostructures for energy storage, *Nature Energy* 2 (7) (2017) 1–6.
- [23] H. Tian, Z. W. Seh, K. Yan, Z. Fu, P. Tang, Y. Lu, R. Zhang, D. Legut, Y. Cui, Q. Zhang, Theoretical investigation of 2d layered materials as protective films for lithium and sodium metal anodes, *Advanced Energy Materials* 7 (13) (2017) 1602528.
- [24] J. H. Kim, J. H. Jeong, N. Kim, R. Joshi, G.-H. Lee, Mechanical properties of two-dimensional materials and their applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* 52 (8) (2018) 083001.

- [25] C. J. Zhang, S.-H. Park, A. Seral-Ascaso, S. Barwich, N. McEvoy, C. S. Boland, J. N. Coleman, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, High capacity silicon anodes enabled by mxene viscous aqueous ink, *Nature communications* 10 (1) (2019) 1–9.
- [26] X. Yao, Y. Zhao, Three-dimensional porous graphene networks and hybrids for lithium-ion batteries and supercapacitors, *Chem* 2 (2) (2017) 171–200.
- [27] C. Wang, X. Wang, Y. Yang, A. Kushima, J. Chen, Y. Huang, J. Li, Slurryless li₂s/reduced graphene oxide cathode paper for high-performance lithium sulfur battery, *Nano letters* 15 (3) (2015) 1796–1802.
- [28] R. Rojaee, R. Shahbazian-Yassar, Two-dimensional materials to address the lithium battery challenges, *ACS nano* 14 (3) (2020) 2628–2658.
- [29] S. Sharifi-Asl, F. A. Soto, T. Foroozan, M. Asadi, Y. Yuan, R. Deivanayagam, R. Rojaee, B. Song, X. Bi, K. Amine, et al., Anti-oxygen leaking licoo₂, *Advanced Functional Materials* 29 (23) (2019) 1901110.
- [30] H. Song, J. Liu, B. Liu, J. Wu, H.-M. Cheng, F. Kang, Two-dimensional materials for thermal management applications, *Joule* 2 (3) (2018) 442–463.

- [31] A. Samad, U. Schwingenschlögl, M 2 x monolayers as anode materials for li ion batteries, *Physical Review Applied* 15 (3) (2021) 034025.
- [32] J. Zhang, Y.-F. Zhang, Y. Li, Y.-R. Ren, S. Huang, W. Lin, W.-K. Chen, Blue-asp monolayer as a promising anode material for lithium- and sodium-ion batteries: a dft study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (9) (2021) 5143–5151.
- [33] H. Lin, G. Liu, L. Zhu, Z. Zhang, R. Jin, Y. Huang, S. Gao, Flexible borophosphene monolayer: A potential dirac anode for high-performance non-lithium ion batteries, *Applied Surface Science* 544 (2021) 148895.
- [34] Y.-X. Yu, High storage capacity and small volume change of potassium-intercalation into novel vanadium oxychalcogenide monolayers v_2s_2o , v_2se_2o and v_2te_2o : An ab initio dft investigation, *Applied Surface Science* 546 (2021) 149062.
- [35] S.-F. Wang, B.-T. Wang, T. Bo, J.-R. Zhang, F.-W. Wang, Theoretical investigation of ti_2b monolayer as powerful anode material for li/na batteries with high storage capacity, *Applied Surface Science* 538 (2021) 148048.
- [36] S. Song, J. Guan, D. Tománek, Low-symmetry two-dimensional bnp 2 and c 2 sis structures with high and anisotropic carrier mobilities, *Physical Review Materials* 4 (11) (2020) 114004.

- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review* 136 (3B) (1964) B864.
- [38] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review* 140 (4A) (1965) A1133.
- [39] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B* 54 (16) (1996) 11169.
- [40] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science* 6 (1) (1996) 15–50.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [*phys. rev. lett.* 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett* 78 (7) (1997) 1396–1396.
- [42] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B* 50 (24) (1994) 17953.
- [43] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review b* 59 (3) (1999) 1758.
- [44] S. Grimme, Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *Journal of computational chemistry* 25 (12) (2004) 1463–1473.

- [45] S. Song, J. Guan, D. Tománek, Low-symmetry two-dimensional bnp 2 and c 2 sis structures with high and anisotropic carrier mobilities, *Physical Review Materials* 4 (11) (2020) 114004.
- [46] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* 113 (22) (2000) 9901–9904.
- [47] N. Khossossi, A. Banerjee, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, Ab initio study of a 2d h-bas monolayer: a promising anode material for alkali-metal ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (33) (2019) 18328–18337.
- [48] N. K. Jena, R. B. Araujo, V. Shukla, R. Ahuja, Borophane as a benchmark of graphene: a potential 2d material for anode of li and na-ion batteries, *ACS applied materials & interfaces* 9 (19) (2017) 16148–16158.
- [49] B. Mortazavi, O. Rahaman, S. Ahzi, T. Rabczuk, Flat borophene films as anode materials for mg, na or li-ion batteries with ultra high capacities: A first-principles study, *Applied Materials Today* 8 (2017) 60–67.
- [50] Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C. R. Cabrera, Z. Chen, Enhanced li adsorption and diffusion on mos2 zigzag nanoribbons by edge effects: a computational study, *The journal of physical chemistry letters* 3 (16) (2012) 2221–2227.

- [51] Y. Jing, Z. Zhou, C. R. Cabrera, Z. Chen, Metallic vs 2d monolayer: a promising 2d anode material for lithium ion batteries, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (48) (2013) 25409–25413.
- [52] C. Uthaisar, V. Barone, Edge effects on the characteristics of li diffusion in graphene, *Nano letters* 10 (8) (2010) 2838–2842.
- [53] A. Urban, D.-H. Seo, G. Ceder, Computational understanding of li-ion batteries, *npj Computational Materials* 2 (1) (2016) 1–13.
- [54] J. Dahn, Phase diagram of Li_xC_6 , *Physical Review B* 44 (17) (1991) 9170.
- [55] F. Li, Y. Qu, M. Zhao, Germanium sulfide nanosheet: a universal anode material for alkali metal ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (22) (2016) 8905–8912.
- [56] H. Jiang, W. Shyy, M. Liu, L. Wei, M. Wu, T. Zhao, Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2) (2017) 672–679.
- [57] X. Wu, F. Kang, W. Duan, J. Li, Density functional theory calculations: a powerful tool to simulate and design high-performance energy storage and conversion materials, *Progress in Natural Science: Materials International* 29 (3) (2019) 247–255.

4 CONCLUSÕES

Cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade foram realizados para encontrar para as propriedades estruturais e eletrônicas de materiais nanoestruturados promissores para aplicações na produção e armazenamento de hidrogênio (H_2) e para compor ânodos em baterias de lítio (Li). Dos resultados deste estudo pode-se concluir que:

- O estudo de nanotubos e monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição WS_2 e WSe_2 e nanotubo de liga ternária $WSSe$, para utilização em produção de H_2 através da reação de evolução de hidrogênio (hydrogen evolution reaction ou HER), mostrou que estes materiais apresentam caráter semiconductor, com os nanotubos apresentando gaps de energia menores em comparação as monocamadas, o que reduz a barreira Schottky no contato semiconductor e condutor metálico. Além disso, as energias livres de adsorção do hidrogênio Δ_G^* são bastante reduzidas nos nanotubos em relação as monocamadas, o que resulta em uma melhora nas reações de HER. A liga ternária $WSSe$ apresentou sítio de adsorção do átomo de hidrogênio com Δ_G^* mais próximo de zero;
- O estudo da utilização do BPNT decorado com Li para armazenamento de H_2 mostrou que o átomo de Li possui alta energia de ligação no sítio de adsorção *hollow* deste nanotubos. Ainda, mostrou-se que cada átomo de Li adsorvido no BPNT pode adsorver pelo menos 4 moléculas de H_2 , com 14 átomos de Li adsorvendo um total de 56 moléculas de H_2 , com uma energia de ligação média por H_2 de $0,13 \text{ eV}/H^2$, que corresponde a uma capacidade gravimétrica de 4,63%.
- O estudo do alótropo α_1 da monocamada de BNP_2 para aplicação em ânodos em baterias de Li mostrou que o átomo de Li possui altas energias de ligação, com valor máximo de 3,01 eV, seguido de energias de ligação de 2,93 eV e 1,82 eV.

Posteriormente, cálculos de difusão em dois caminhos diferentes na monocamada revelou energias de ativação de 0,043 eV e 0,012 eV, bastante baixas se comparadas com vários outros materiais, o que resulta em uma baixa condutividade iônica para a difusão de Li, que é uma propriedade de grande relevância para a utilização em baterias. Mostrou-se ainda que em estruturas com diferentes coberturas de Li, o cálculo da voltagem de circuito aberto (open circuit voltage ou OCV) resultou num valor médio de 0,58 eV e em uma capacidade gravimétrica de 463,34 mAh/g. Cálculos para um sistema formado por uma bicamada de BNP_2 mostraram uma energia de ligação do Li mais alta na bicamada (3,2 eV para sítio de adsorção mais estável). Cálculos de OCV na bicamada revelaram valores mais altos do que na monocamada.

REFERÊNCIAS

ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of cleaner production**, [S.l.], v.218, p.835–849, 2019.

ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of cleaner production**, [S.l.], 2019.

ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of cleaner production**, [S.l.], 2019.

AMBROSI, A.; SOFER, Z.; PUMERA, M. 2H→ 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition. **Chemical Communications**, [S.l.], v.51, n.40, p.8450–8453, 2015.

AMFT, M. et al. Small gold clusters on graphene, their mobility and clustering: a dft study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.23, n.20, p.205301, 2011.

ANANTHARAJ, S. et al. V³⁺ incorporated β-Co (OH)₂: a robust and efficient electrocatalyst for water oxidation. **Inorganic chemistry**, [S.l.], v.59, n.1, p.730–740, 2019.

ANANTHARAJ, S. et al. Electrochemically chopped WS₂ quantum dots as an efficient and stable electrocatalyst for water reduction. **Catalysis Science & Technology**, [S.l.], v.9, n.1, p.223–231, 2019.

ANANTHARAJ, S.; KUNDU, S.; NODA, S. Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v.8, n.8, p.4174–4192, 2020.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.

ATACA, C.; SAHIN, H.; CIRACI, S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.116, n.16, p.8983–8999, 2012.

AYARI, A. et al. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. **Journal of applied physics**, [S.l.], v.101, n.1, p.014507, 2007.

BAKHSHI, F.; FARHADIAN, N. Co-doped graphene sheets as a novel adsorbent for hydrogen storage: dft and dft-d3 correction dispersion study. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v.43, n.17, p.8355–8364, 2018.

BALÀZS, N. L. Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. **Physical Review**, [S.l.], v.156, n.1, p.42, 1967.

BANERJEE, K.; LIU, W.; KANG, J. High-performance field-effect-transistors on monolayer-WSe₂. In: MEETING ABSTRACTS. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2013. n.31, p.2182–2182.

BAYM, G. **Lectures on quantum mechanics**. [S.l.]: CRC Press, 2018.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, [S.l.], v.38, n.6, p.3098, 1988.

BÉNARD, P.; CHAHINE, R. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. **Scripta Materialia**, [S.l.], v.56, n.10, p.803–808, 2007.

BJÖRKETUN, M. E. et al. Screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.12, n.35, p.10536–10541, 2010.

BLASCHKE, T. et al. ‘Energy landscapes’: meeting energy demands and human aspirations. **biomass and bioenergy**, [S.l.], v.55, p.3–16, 2013.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, [S.l.], v.50, n.24, p.17953, 1994.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, [S.l.], v.50, n.24, p.17953, 1994.

BORN, M.; HUANG, K. Theory of Crystal Lattices. **The International Series of Monographs on Physics**, (Oxford University Press, Oxford, 1985), [S.l.], v.2, p.104, 1954.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, [S.l.], v.389, n.20, p.457–484, 1927.

BUI, V. Q. et al. A first-principles investigation of various gas (CO, H₂O, NO, and O₂) absorptions on a WS₂ monolayer: stability and electronic properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.27, n.30, p.305005, 2015.

BUSQUETS, T. N. Análise técnica e econômica do armazenamento de hidrogênio por processo de compressão: uso de polietileno de alta densidade reforçado com fibra de carbono e resina epóxi. , [S.l.], 2016.

CABÁN-ACEVEDO, M. et al. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide. **Nature materials**, [S.l.], v.14, n.12, p.1245–1251, 2015.

ÇAKIR, D. et al. Realization of ap–n junction in a single layer boron-phosphide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.17, n.19, p.13013–13020, 2015.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **arXiv preprint cond-mat/0211443**, [S.l.], 2002.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, [S.l.], v.36, p.1318–1343, 2006.

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, [S.l.], n.7, p.696–697, 2002.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, [S.l.], v.45, n.7, p.566, 1980.

CHEN, S.; TAKATA, T.; DOMEN, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. **Nature Reviews Materials**, [S.l.], v.2, n.10, p.1–17, 2017.

CHEN, Y. et al. Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys. **Nanoscale**, [S.l.], v.6, n.5, p.2833–2839, 2014.

CHEN, Z. et al. Core–shell MoO₃–MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials. **Nano letters**, [S.l.], v.11, n.10, p.4168–4175, 2011.

CHEN, Z. et al. B-terminated (111) polar surfaces of BP and BAs: promising metal-free electrocatalysts with large reaction regions for nitrogen fixation. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v.7, n.21, p.13284–13292, 2019.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature chemistry**, [S.l.], v.5, n.4, p.263, 2013.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature chemistry**, [S.l.], v.5, n.4, p.263, 2013.

CHOUHAN, N.; LIU, R.-S.; ZHANG, J. **Photochemical Water Splitting: materials and applications**. [S.l.]: CRC Press, 2017.

CHOUHAN, N.; LIU, R.-S.; ZHANG, J. **Photochemical Water Splitting: materials and applications**. [S.l.]: CRC Press, 2017.

COMOTTI, M. et al. The catalytic activity of “naked” gold particles. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v.43, n.43, p.5812–5815, 2004.

SAHIN, H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, [S.l.], v.80, p.155453, Oct 2009.

DA RÓZ, A. L. et al. Nanoestruturas: princípios e aplicações. **Campus: Coleção Nanociência e Nanotecnologia**, [S.l.], 2015.

DEEPAK, F. L. et al. Fullerene-Like (IF) Nb x Mo_{1-x} S₂ Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.129, n.41, p.12549–12562, 2007.

DING, Y. et al. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers. **Physica B: Condensed Matter**, [S.l.], v.406, n.11, p.2254–2260, 2011.

DIRAC, P. A. The quantum theory of the electron. In: ROYAL SOCIETY OF LONDON A: MATHEMATICAL, PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 1928. v.117, n.778, p.610–624.

DIRAC, P. A. The quantum theory of the electron. Part II. In: ROYAL SOCIETY OF LONDON A: MATHEMATICAL, PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 1928. v.118, n.779, p.351–361.

DUFFERWIEL, S. et al. Exciton–polaritons in van der Waals heterostructures embedded in tunable microcavities. **Nature communications**, [S.l.], v.6, p.8579, 2015.

DURBIN, D.; MALARDIER-JUGROOT, C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. **International journal of hydrogen energy**, [S.l.], v.38, n.34, p.14595–14617, 2013.

DURGUN, E.; CIRACI, S.; YILDIRIM, T. Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage. **Physical Review B**, [S.l.], v.77, n.8, p.085405, 2008.

EDA, G. et al. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS₂. **Acs Nano**, [S.l.], v.6, n.8, p.7311–7317, 2012.

ER, S.; WIJS, G. A. de; BROCKS, G. DFT study of planar boron sheets: a new template for hydrogen storage. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.113, n.43, p.18962–18967, 2009.

EREN, İ.; IYIKANAT, F.; SAHIN, H. Defect Tolerant and Dimension Dependent Ferromagnetism in MnSe₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], 2019.

FAN, X. et al. Catalytic activity of MS₂ monolayer for electrochemical hydrogen evolution. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.120, n.3, p.1623–1632, 2016.

FAN, Y. et al. An overview on water splitting photocatalysts. **Frontiers of Chemistry in China**, [S.l.], v.4, n.4, p.343–351, 2009.

FIVAZ, R.; MOOSER, E. Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures. **Physical Review**, [S.l.], v.136, n.3A, p.A833, 1964.

FIVAZ, R.; MOOSER, E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. **Physical Review**, [S.l.], v.163, n.3, p.743, 1967.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, [S.l.], v.61, n.1-2, p.126–148, 1930.

FRIEND, R.; YOFFE, A. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides. **Advances in Physics**, [S.l.], v.36, n.1, p.1–94, 1987.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, [S.l.], v.238, n.5358, p.37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, [S.l.], v.238, n.5358, p.37–38, 1972.

GAN, X. et al. Controlling the spontaneous emission rate of monolayer MoS₂ in a photonic crystal nanocavity. **Applied physics letters**, [S.l.], v.103, n.18, p.181119, 2013.

GANGULY, A. et al. Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, [S.l.], v.17, n.47, p.8978–9001, 2015.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **science**, [S.l.], v.324, n.5934, p.1530–1534, 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, [S.l.], v.6, n.3, p.183–191, 2007.

GLOBAL Population Without Access To Electricity Drops By 400 Million Since 2010.

GORDON, B. **Lectures on Quantum Mechanics**. [S.l.]: Addison-Wesley, Reading, MA, 1990.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of computational chemistry**, [S.l.], v.25, n.12, p.1463–1473, 2004.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of computational chemistry**, [S.l.], v.25, n.12, p.1463–1473, 2004.

GRUNDMANN, M. **Physics of semiconductors**. [S.l.]: Springer, 2010. v.11.

GU, X. et al. A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, [S.l.], v.3, n.10, p.1262–1268, 2013.

GUHA, A. et al. Mechanistic insight into enhanced hydrogen evolution reaction activity of ultrathin hexagonal boron nitride-modified Pt electrodes. **ACS Catalysis**, [S.l.], v.8, n.7, p.6636–6644, 2018.

GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2D materials beyond graphene. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v.73, p.44–126, 2015.

GUSAKOVA, J. et al. Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: theoretical study within dft framework (gvj-2e method). **physica status solidi (a)**, [S.l.], v.214, n.12, p.1700218, 2017.

HADFIELD, M. **The development of gold-catalysed reactions**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Heriot-Watt University.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: MATHEMATICAL PROCEEDINGS OF THE CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY. **Anais...** [S.l.: s.n.], 1928. v.24, n.01, p.89–110.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In: MATHEMATICAL PROCEEDINGS OF THE CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY. **Anais...** [S.l.: s.n.], 1928. v.24, n.01, p.111–132.

HARUTA, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis today**, [S.l.], v.36, n.1, p.153–166, 1997.

HARUTA, M. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. **The chemical record**, [S.l.], v.3, n.2, p.75–87, 2003.

HARUTA, M. Spiers memorial lecture role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. **Faraday discussions**, [S.l.], v.152, p.11–32, 2011.

HARUTA, M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C. **Chemistry Letters**, [S.l.], v.16, n.2, p.405–408, 1987.

HARYANTO, A. et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy & Fuels**, [S.l.], v.19, n.5, p.2098–2106, 2005.

HINNEMANN, B. et al. Biomimetic hydrogen evolution: mos₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.127, n.15, p.5308–5309, 2005.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, [S.l.], v.136, n.3B, p.B864, 1964.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, [S.l.], v.136, n.3B, p.B864, 1964.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis today**, [S.l.], v.139, n.4, p.244–260, 2009.

HU, Y. H.; ZHANG, L. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. **Advanced Materials**, [S.l.], v.22, n.20, p.E117–E130, 2010.

HUANG, W. et al. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer MoS₂ and WSe₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.16, n.22, p.10866–10874, 2014.

JARAMILLO, T. F. et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. **science**, [S.l.], v.317, n.5834, p.100–102, 2007.

JARIWALA, D. et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. **ACS nano**, [S.l.], v.8, n.2, p.1102–1120, 2014.

JIANG, H. et al. Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v.5, n.2, p.672–679, 2017.

JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v.61, n.3, p.689, 1989.

KABIR, E. et al. Solar energy: potential and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v.82, p.894–900, 2018.

KANG, J. et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.102, n.1, p.012111, 2013.

KANG, J. et al. Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: stability and band bowing. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.113, n.14, p.143703, 2013.

KATO, T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. **Communications on Pure and Applied Mathematics**, [S.l.], v.10, n.2, p.151–177, 1957.

KHOSSOSSI, N. et al. Ab initio study of a 2D h-BAs monolayer: a promising anode material for alkali-metal ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.21, n.33, p.18328–18337, 2019.

KHOSSOSSI, N. et al. Exploring the Possibility of β -Phase Arsenic-Phosphorus Polymorph Monolayer as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Theory and Simulations**, [S.l.], v.3, n.8, p.2000023, 2020.

KHOSSOSSI, N. et al. Rational Design of 2D h-BAs Monolayer as Advanced Sulfur Host for High Energy Density Li–S Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, [S.l.], v.3, n.8, p.7306–7317, 2020.

KHOSSOSI, N. et al. Recent progress of defect chemistry on 2D materials for advanced battery anodes. **Chemistry–An Asian Journal**, [S.l.], v.15, n.21, p.3390–3404, 2020.

KHOSSOSI, N. et al. Hydrogen storage characteristics of Li and Na decorated 2D boron phosphide. **Sustainable Energy & Fuels**, [S.l.], v.4, n.9, p.4538–4546, 2020.

KIBSGAARD, J. et al. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. **Nature materials**, [S.l.], v.11, n.11, p.963, 2012.

KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, [S.l.], v.140, n.4A, p.A1133, 1965.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, [S.l.], v.140, n.4A, p.A1133, 1965.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, [S.l.], v.140, n.4A, p.A1133, 1965.

KOMSA, H.-P.; KRASHENINNIKOV, A. V. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: stability and electronic properties. **The journal of physical chemistry letters**, [S.l.], v.3, n.23, p.3652–3656, 2012.

KONG, D. et al. First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v.6, n.12, p.3553–3558, 2013.

KONG, D. et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. **Nano letters**, [S.l.], v.13, n.3, p.1341–1347, 2013.

KONG, D. et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers. **Nano letters**, [S.l.], v.13, n.3, p.1341–1347, 2013.

KORTHAUER, R. **Lithium-ion batteries: basics and applications**. [S.l.]: Springer, 2018.

KOŚMIDER, K.; FERNÁNDEZ-ROSSIER, J. Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction. **Physical Review B**, [S.l.], v.87, n.7, p.075451, 2013.

KOU, T. et al. Carbon doping switching on the hydrogen adsorption activity of NiO for hydrogen evolution reaction. **Nature communications**, [S.l.], v.11, n.1, p.1–10, 2020.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational materials science**, [S.l.], v.6, n.1, p.15–50, 1996.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical review B**, [S.l.], v.54, n.16, p.11169, 1996.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational materials science**, [S.l.], v.6, n.1, p.15–50, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. **Physical Review B**, [S.l.], v.47, n.1, p.558, 1993.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.6, n.40, p.8245, 1994.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, [S.l.], v.59, n.3, p.1758, 1999.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, [S.l.], v.59, n.3, p.1758, 1999.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, [S.l.], v.59, n.3, p.1758, 1999.

LANGRETH, D. C.; MEHL, M. Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional. **Physical Review Letters**, [S.l.], v.47, n.6, p.446, 1981.

LATE, D. J. et al. Rapid characterization of ultrathin layers of chalcogenides on SiO₂/Si substrates. **Advanced Functional Materials**, [S.l.], v.22, n.9, p.1894–1905, 2012.

LAURSEN, A. B. et al. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v.5, n.2, p.5577–5591, 2012.

LAURSEN, A. B. et al. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v.5, n.2, p.5577–5591, 2012.

LE, D. et al. Spin–orbit coupling in the band structure of monolayer WSe₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.27, n.18, p.182201, 2015.

LECHTKEN, A. et al. Au₃₄⁻: a chiral gold cluster? **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v.46, n.16, p.2944–2948, 2007.

LEE, J. G. **Computational materials science**: an introduction. [S.l.]: Crc Press, 2016.

LI, H. et al. Optical identification of single- and few-layer MoS₂ sheets. **Small**, [S.l.], v.8, n.5, p.682–686, 2012.

LI, Y. et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.133, n.19, p.7296–7299, 2011.

LI, Z. et al. Stable rhodium (IV) oxide for alkaline hydrogen evolution reaction. **Advanced Materials**, [S.l.], v.32, n.25, p.1908521, 2020.

LIEB, E. H.; SIMON, B. Thomas-Fermi theory revisited. **Physical Review Letters**, [S.l.], v.31, n.11, p.681, 1973.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and syngas production and purification technologies**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

LIU, X. et al. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. **Nature Photonics**, [S.l.], v.9, n.1, p.30, 2015.

LIU, Z.; LIU, S.; ER, S. Hydrogen storage properties of Li-decorated B₂S monolayers: a dft study. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v.44, n.31, p.16803–16810, 2019.

LUKOWSKI, M. A. et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.135, n.28, p.10274–10277, 2013.

LUO, S. Application of gold in the field of heterogeneous catalysis. **arXiv preprint arXiv:1411.2583**, [S.l.], 2014.

MAK, K. F.; SHAN, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. **Nature Photonics**, [S.l.], v.10, n.4, p.216, 2016.

MANSOURI, Z. et al. Graphene/Phosphorene nano-heterostructure as a potential anode material for (K/Na)-ion batteries: insights from dft and aimd. **Computational Materials Science**, [S.l.], v.202, p.110936, 2022.

MARTIN, R. M. **Electronic structure**: basic theory and practical methods. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.

MARTIN, R. M. **Electronic structure**: basic theory and practical methods. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.

MATRIZ Energética e Elétrica.

MATTHEISS, L. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. **Physical Review B**, [S.l.], v.8, n.8, p.3719, 1973.

MCKONE, J. R. et al. Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts. **Chemical Science**, [S.l.], v.5, n.3, p.865–878, 2014.

MERKI, D. et al. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution. **Chemical Science**, [S.l.], v.3, n.8, p.2515–2525, 2012.

MERKI, D.; HU, X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v.4, n.10, p.3878–3888, 2011.

MIR, S. H. et al. Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.109, n.5, p.053903, 2016.

MIR, S. H. et al. Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.109, n.5, p.053903, 2016.

MIR, S. H. et al. Two-dimensional boron: lightest catalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.109, n.5, p.053903, 2016.

MIRÓ, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. An atlas of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v.43, n.18, p.6537–6554, 2014.

MIRZAEI, M. A computational NMR study of boron phosphide nanotubes. **Zeitschrift für Naturforschung A**, [S.l.], v.65, n.10, p.844–848, 2010.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, [S.l.], v.13, p.5188–5192, 1976.

MOURIK, T. van. First-principles quantum chemistry in the life sciences. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S.l.], v.362, n.1825, p.2653–2670, 2004.

MÜLLER, K.; FELDERHOFF, M. Application of Hydrogen Storage Materials, Carriers, and Processes. **Energy Technology**, [S.l.], v.6, n.3, p.443–444, 2018.

MURTHY, A. P.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J. Insights on Tafel constant in the analysis of hydrogen evolution reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.122, n.42, p.23943–23949, 2018.

MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v.342, n.3, p.397–401, 2001.

NAQVI, S. R. et al. Metallized siligraphene nanosheets (SiC 7) as high capacity hydrogen storage materials. **Nano Research**, [S.l.], v.11, n.7, p.3802–3813, 2018.

NAYLOR, C. H. Beyond Graphene: monolayer transition metal dichalcogenides, a new platform for science. , [S.l.], 2017.

NECHAEV, Y. S. On the solid hydrogen carrier intercalation in graphane-like regions in carbon-based nanostructures. **International journal of hydrogen energy**, [S.l.], v.36, n.15, p.9023–9031, 2011.

NICOLOSI, V. et al. Liquid exfoliation of layered materials. **Science**, [S.l.], v.340, n.6139, p.1226419, 2013.

NORMAN, R. O.; PARR, W. J.; THOMAS, C. B. The reactions of alkynes, cyclopropanes, and benzene derivatives with gold (III). **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, [S.l.], n.18, p.1983–1987, 1976.

NØRSKOV, J. K. et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.l.], v.152, n.3, p.J23, 2005.

NØRSKOV, J. K. et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.l.], v.152, n.3, p.J23, 2005.

NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [S.l.], v.102, n.30, p.10451–10453, 2005.

NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.l.], v.102, n.30, p.10451–10453, 2005.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, [S.l.], v.306, n.5696, p.666–669, 2004.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, [S.l.], v.306, n.5696, p.666–669, 2004.

OLIVEIRA, J. F. G. de; TRINDADE, T. C. G. World energy matrix. In: **Sustainability performance evaluation of renewable energy sources: the case of brazil**. [S.l.]: Springer, 2018. p.1–17.

PAN, Y. et al. Enhanced electrochemical hydrogen evolution performance of WS₂ nanosheets by Te doping. **Journal of Catalysis**, [S.l.], v.382, p.204–211, 2020.

PANIGRAHI, P. et al. Capacity enhancement of polyolithiated functionalized boron nitride nanotubes: an efficient hydrogen storage medium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.22, n.27, p.15675–15682, 2020.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, [S.l.], v.77, n.18, p.3865, 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, [S.l.], v.77, n.18, p.3865, 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. **Phys. Rev. Lett.**, [S.l.], v.78, n.7, p.1396–1396, 1997.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. **Phys. Rev. Lett.**, [S.l.], v.78, n.7, p.1396–1396, 1997.

PERVUKHINA, N.; BORISOV, S. Crystal Chemistry of Dichalcogenides MX_2 -NV Podberezskaya, SA Magarill. **JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL STRUKTURNOI KHIMII**, [S.l.], v.42, n.4, p.654–681, 2001.

POVEDA, G. **Armazenamento de hidrogênio em ligas metálicas a base de magnésio**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature nanotechnology**, [S.l.], v.6, n.3, p.147, 2011.

RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature nanotechnology**, [S.l.], v.6, n.3, p.147, 2011.

RAMASUBRAMANIAM, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. **Physical Review B**, [S.l.], v.86, n.11, p.115409, 2012.

REN, R. et al. Enhanced catalytic activity of Au nanoparticles self-assembled on thiophenol functionalized graphene. **Catalysis Science & Technology**, [S.l.], v.5, n.4, p.2149–2156, 2015.

REZAEI-SAMETI, M. Effects of influence of carbon ring-doping on NMR parameters of boron phosphide nanotubes: a dft study. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v.8, n.2, p.168–173, 2015.

RIVARD, E.; TRUDEAU, M.; ZAGHIB, K. Hydrogen storage for mobility: a review. **Materials**, [S.l.], v.12, n.12, p.1973, 2019.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, [S.l.], v.1, n.1, p.1–13, 2017.

ROS, C.; ANDREU, T.; MORANTE, J. R. Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v.8, n.21, p.10625–10669, 2020.

ROSTGAARD, C. The projector augmented-wave method. **arXiv preprint arXiv:0910.1921**, [S.l.], 2009.

RÜHL, C. et al. Economic development and the demand for energy: a historical perspective on the next 20 years. **Energy Policy**, [S.l.], v.50, p.109–116, 2012.

SARAF, D. et al. In pursuit of bifunctional catalytic activity in PdS₂ pseudo-monolayer through reaction coordinate mapping. **Nano energy**, [S.l.], v.49, p.283–289, 2018.

SHIM, J. H. et al. Electrocatalytic activity of nanoporous Pd and Pt: effect of structural features. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.14, n.11, p.3974–3979, 2012.

SHISHIDOU, T.; FREEMAN, A.; ASAHI, R. Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS₂. **Physical Review B**, [S.l.], v.64, n.18, p.180401, 2001.

SINGH, B. et al. Stable charge density wave phase in a 1 T–TiSe 2 monolayer. **Physical Review B**, [S.l.], v.95, n.24, p.245136, 2017.

SINGH, B. et al. Stable charge density wave phase in a 1 T–TiSe 2 monolayer. **Physical Review B**, [S.l.], v.95, n.24, p.245136, 2017.

SINGH, D.; CHAKRABORTY, S.; AHUJA, R. Emergence of Si₂BN Monolayer as Efficient HER Catalyst under Co-functionalization Influence. **ACS Applied Energy Materials**, [S.l.], v.2, n.12, p.8441–8448, 2019.

SINGH, D.; CHAKRABORTY, S.; AHUJA, R. Emergence of Si₂BN Monolayer as Efficient HER Catalyst under Co-functionalization Influence. **ACS Applied Energy Materials**, [S.l.], v.2, n.12, p.8441–8448, 2019.

SINGH, D. et al. High performance material for hydrogen storage: graphenelike si₂bn solid. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v.42, n.36, p.22942–22952, 2017.

SLATER, J. C. Note on Hartree's method. **Physical Review**, [S.l.], v.35, n.2, p.210, 1930.

SONG, W. et al. Photocatalytic HER Performance of TiO₂-supported Single Atom Catalyst Based on Electronic Regulation: a dft study. **Chemical Research in Chinese Universities**, [S.l.], p.1–7, 2021.

STRÖBEL, R. et al. Hydrogen storage by carbon materials. **Journal of power sources**, [S.l.], v.159, n.2, p.781–801, 2006.

SU, S.-H. et al. Controllable synthesis of band-gap-tunable and monolayer transition-metal dichalcogenide alloys. **Frontiers in Energy Research**, [S.l.], v.2, p.27, 2014.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

TELLER, E. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v.34, n.4, p.627, 1962.

TIWARI, P. et al. Potential application of multilayer n-type tungsten diselenide (WSe₂) sheet as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell. **Computational Materials Science**, [S.l.], v.136, p.102–108, 2017.

TOMA, H. E. **Elementos químicos e seus compostos**. [S.l.]: Editora Blucher, 2013. v.3.

TONGAY, S. et al. Two-dimensional semiconductor alloys: monolayer MoS₂-WSe₂. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.104, n.1, p.012101, 2014.

TSAI, C. et al. Active edge sites in MoS₂ and WSe₂ catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.16, n.26, p.13156–13164, 2014.

TSUNOYAMA, H.; TSUKUDA, T. Magic numbers of gold clusters stabilized by PVP. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.131, n.51, p.18216–18217, 2009.

VOIRY, D. et al. The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS₂ nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen. **Nature materials**, [S.l.], v.15, n.9, p.1003–1009, 2016.

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

WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature nanotechnology**, [S.l.], v.7, n.11, p.699, 2012.

WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. **Physical Review**, [S.l.], v.46, n.11, p.1002, 1934.

WILSON, J. A.; YOFFE, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. **Advances in Physics**, [S.l.], v.18, n.73, p.193–335, 1969.

WU, S. et al. Control of two-dimensional excitonic light emission via photonic crystal. **2D Materials**, [S.l.], v.1, n.1, p.011001, 2014.

WU, S. et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. **Nature**, [S.l.], v.520, n.7545, p.69, 2015.

XU, K. et al. Component-Controllable WS₂ (1-x) Se_{2x} Nanotubes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. **Acs Nano**, [S.l.], v.8, n.8, p.8468–8476, 2014.

XU, S. et al. Iron-based phosphides as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: recent advances and future prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v.8, n.38, p.19729–19745, 2020.

YANG, J. et al. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v.39, n.2, p.656–675, 2010.

YE, Y. et al. Monolayer excitonic laser. **Nature Photonics**, [S.l.], v.9, n.11, p.733, 2015.

YÜRÜM, Y.; TARALP, A.; VEZIROGLU, T. N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. **International journal of hydrogen energy**, [S.l.], v.34, n.9, p.3784–3798, 2009.

ZENG, B. et al. First-principles prediction of the electronic structure and carrier mobility in hexagonal boron phosphide sheet and nanoribbons. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.120, n.43, p.25037–25042, 2016.

ZENG, Z. et al. An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v.51, n.36, p.9052–9056, 2012.

ZENG, Z. et al. Growth of noble metal nanoparticles on single-layer TiS₂ and TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution reaction. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v.7, n.2, p.797–803, 2014.

ZHENG, J. et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. **Nature communications**, [S.l.], v.5, p.2995, 2014.

ZIBOUCHE, N.; KUC, A.; HEINE, T. From layers to nanotubes: transition metal disulfides tms₂. **The European Physical Journal B**, [S.l.], v.85, n.1, p.49, 2012.

ZOU, X.; ZHANG, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v.44, n.15, p.5148–5180, 2015.