

## ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DE NÍQUEL COM NANOTUBOS DE CARBONO

**RAFAEL MAGALHÃES TRIANI<sup>1</sup>; JUAREZ L. F. DA SILVA<sup>2</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – rmtriani@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos – juarez\_dasilva@iqsc.usp.br*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTCs) são muito estudados tanto teoricamente quanto experimentalmente e mostram-se muito promissores tanto no que diz respeito às aplicações em dispositivos de armazenagem de energia quanto em sensores de gases e moléculas nocivas (BAUGHMAN et al., 2002). Quando funcionalizados, os NTCs passam a apresentar propriedades intensificadas e aplicações direcionadas e de cunho específico. Uma forma promissora de funcionalizar NTCs consiste em combiná-los com metais de transição (MTs), dando ao sistema um caráter mais reativo. Fato de grande relevância, já que os NTCs, quando puros, possuem baixa reatividade química. Assim, NTCs decorados com MTs podem ser aplicados no sentido de melhorar a eficiência na armazenagem energética e também na ampliação do número de moléculas gasosas que podem ser detectadas (KONG et al., 2000). Os MTs podem ser empregados na forma de nanoclusters, já que dessa maneira, a diversidade estrutural se sobressai refletindo na variabilidade de propriedades do sistema combinado. Dentre os MTs, escolhemos o níquel (Ni) para a adsorção sobre os NTCs, devido a suas características catalíticas e de isomerização (PIOTROWSKI et al., 2010). Assim, nesse trabalho, objetivamos realizar um estudo, via simulação computacional, de NTCs em combinação com Ni. Para isso, focaremos em um estudo para os sistemas puros, ou seja, nanoclusters de Ni<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$  átomos) e NTCs zig-zags de diferentes tamanhos. E, também, combinaremos os dois sistemas, primeiramente, com a adsorção de um átomo de Ni sobre um NTC e, futuramente, combinaremos os clusters com os NTCs mais promissores.

### 2. METODOLOGIA

Para a realização do trabalho, empregamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). A DFT mapeia o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes no estado fundamental de elétrons não-interagentes, que experimentam um potencial efetivo e que mantém a densidade eletrônica correta. A energia total do sistema estudado é escrita como um funcional da densidade, portanto, a quantidade fundamental é a densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga do sistema e permite a posterior obtenção de propriedades. Atualmente, a DFT é o método mais empregado em estrutura eletrônica devido, especialmente, ao relativo baixo custo computacional e à confiabilidade dos resultados obtidos. Assim, nossas simulações quantum-mecânicas foram realizadas com a DFT, como implementada no pacote computacional VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, realizamos o estudo computacional dos nanoclusters de Ni<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$  átomos) puros em fase gasosa, onde buscamos o entendimento da estabilidade energética dos sistemas, bem como, estudamos as principais propriedades eletrônicas e estruturais. Na FIGURA 1 são mostradas as estruturas mais estáveis para os clusters de Ni, além dos valores de energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN).

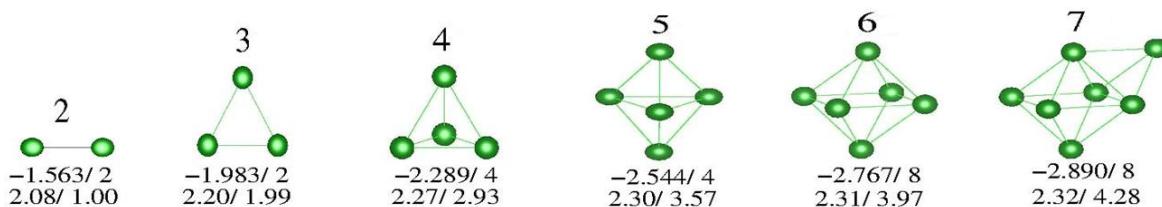


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis de Ni<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$  átomos), abaixo de cada configuração temos a energia de ligação (eV), momento magnético total ( $\mu_B$ ), comprimento médio de ligação (Å) e número de coordenação.

Observamos a formação de um padrão estrutural bem definido para os nanoclusters mais estáveis, que beneficia a formação tetraédrica. Com o aumento do número de átomos nos clusters, observamos o aumento da  $E_b$ , assim como esperado, com os valores aumentando e tendendo ao valor da energia de coesão do cristal de Ni. Os resultados de  $m_T$  também se alteram com o número de átomos, a medida que o tamanho dos clusters aumenta, os valores de  $m_T$  também aumentam. As propriedades estruturais,  $d_{av}$  e ECN, seguem a tendência de aumento do comprimento de ligação com o aumento da coordenação, ou seja, temos um caráter linear para o comportamento das propriedades estruturais.

Obtido um entendimento preliminar para os nanoclusters de Ni, realizamos o estudo dos NTCs puros. Para isso, realizamos cálculos computacionais para NTCs zig-zags (8,0), (7,0), (6,0) e (5,0), mostrados na FIGURA 2.

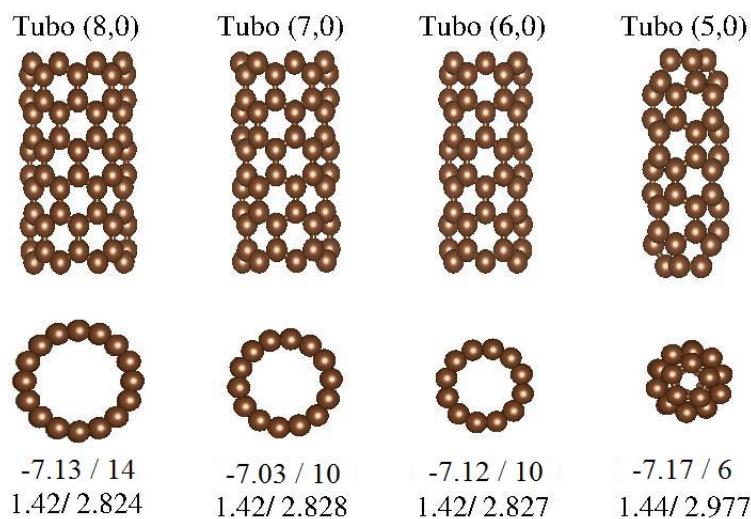


FIGURA 2: NTCs (8,0), (7,0), (6,0) e (5,0), abaixo a cada estrutura temos  $E_b$  (eV),  $m_T$  ( $\mu_B$ ),  $d_{av}$  (Å) e ECN.

A FIGURA 2 mostra os tubos estudados, cabe ressaltar que estudamos fragmentos de tubos de carbono de tamanho suficiente para realizarmos o

processo de adsorção. Mostra-se também na figura os valores de  $E_b$ ,  $m_T$ ,  $d_{av}$  e ECN. Um fato importante a ser notado é que o fragmento de NTC (5,0) sofreu uma transformação estrutural, alterando sua estrutura para a de uma nanocápsula de carbono. Dado o menor diâmetro do tubo (5,0), observamos que a proximidade dos carbonos em posições opostas, na extremidade do tubo, faz com que a interação seja forte o suficiente para que a extremidade do tubo se feche. Os demais fragmentos mantiveram a forma cilíndrica e extremidades abertas.

Observamos que estruturalmente os tubos permanecem com comprimentos de ligação entre carbonos de 1,42 Å, exceto para a nanocápsula onde o  $d_{av}$  possui um valor expandido, o mesmo vale para a coordenação dos sistemas. Por se tratarem de fragmentos de NTCs observamos a ocorrência de momento magnético, já que nesse caso, temos ligações não saturadas de átomos de carbono nos extremos do tubo. Quanto à estabilidade, notamos pelos valores de energia de ligação que todos os fragmentos possuem valores similares de  $E_b$ , sendo assim, escolhemos os fragmentos de tubos (5,0) e (6,0) para os estudos subsequentes. O fragmento (5,0) devido à alteração estrutural para nanocápsula e o fragmento (6,0) por ser o menor fragmento que preserva a forma cilíndrica (menor custo computacional).

Após o estudo dos sistemas puros, iniciamos o estudo da interação de Ni com os NTCs, para isso decoramos o NTC (5,0) e (6,0) com um átomo de Ni. Na FIGURA 3 mostra-se (a) o átomo de Ni adsorvido sobre a nanocápsula (5,0) e (b) o átomo de Ni sobre o fragmento de tubo (6,0). São mostrados na figura os valores numéricos para  $E_b$ ,  $m_T$ , distância Ni – C ( $d_{Ni-C}$ ) e o número de átomos de carbono que se ligam ao Ni ( $N_C$ ).

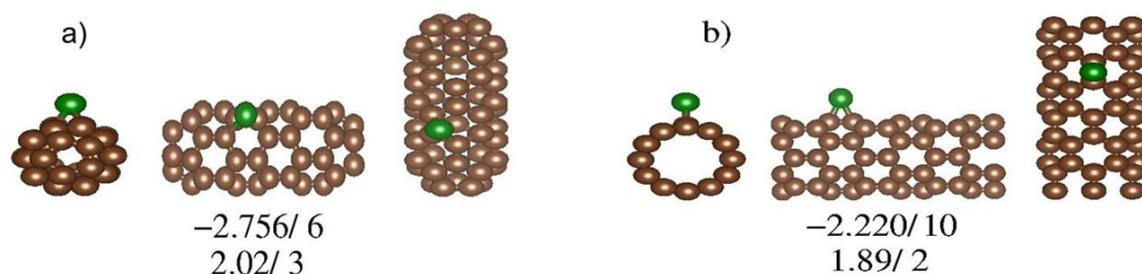


FIGURA 3: Átomo de Ni adsorvido sobre os fragmentos de NTCs (5,0) e (6,0). Abaixo temos  $E_b$  (eV),  $m_T$  ( $\mu_B$ ),  $d_{Ni-C}$  (Å) e  $N_C$ .

A ideia básica, além de funcionalizar os NTCs, consiste em estabelecer os sítios preferenciais (*top*, *bridge* ou *hollow*) de adsorção bem como as principais alterações estruturais e eletrônicas dos NTCs. Verificamos todas as possibilidades de adsorção do átomo de Ni sobre os fragmentos de tubos e constatamos que: (i) o fechamento do fragmento de tubo (5,0) leva a uma maior estabilização para o sistema com o átomo de Ni adsorvido, sendo o fragmento de tubo (6,0) o segundo mais estável. (ii) Para a nanocápsula, o átomo de Ni liga-se a três átomos de carbono, sítio *hollow*; enquanto que no fragmento (6,0) a ligação se dá sobre dois átomos de carbono, sítio *bridge*. (iii) A distância média de ligação Ni – C é reduzida de 2,02 Å para 1,89 Å indo do fragmento (5,0) para o (6,0).

Dentre todas as configurações possíveis de adsorção houve predomínio de adsorções sobre sítios *bridge* para o fragmento (6,0) e sítios *hollow* para a nanocápsula (5,0). Sendo que, para o tubo (6,0) com Ni, a  $E_{ad}$  da configuração mais estável variou de -2,22 eV a -1,81 eV, ou seja, uma pequena variação energética, mostrando que a preferência de adsorção do átomo de Ni é realmente pelo sítio *bridge*. Cabe destacar, que testamos configurações com o átomo de Ni

dentro do NTC (6,0) e da nanocápsula (5,0), todavia, essas configurações apresentaram-se com baixa estabilidade.

Verificamos que magneticamente não ocorrem alterações, ou seja, o valor do momento magnético total permanece o mesmo antes e depois da adsorção do átomo de Ni. Estruturalmente também ocorrem poucas variações, o que mostra a preservação da estabilidade estrutural do NTC após a adsorção do átomo de Ni. Nesse sentido, ambos os fragmentos mostram-se bons candidatos a sistemas funcionalizados para aplicações em sensores, por exemplo, já que sua constituição estrutural é pouco afetada.

#### 4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional, baseado em cálculos de primeiros princípios, para nanoclusters de  $\text{Ni}_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), NTCs de diferentes diâmetros e para NTCs interagindo com um átomo de Ni. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos nanoclusters variam em função do número de átomos, mostrando um padrão estrutural baseado no tetraedro. No caso do estudo dos NTCs, observamos que pelo fato de estudarmos fragmentos de tubos, ocorre uma transformação estrutural para o menor tubo estudado, ou seja, o (5,0), onde obtivemos a formação de uma nanocápsula. De maneira geral, a estabilidade dos tubos é aumentada com o aumento do diâmetro, o que está de acordo com o fato de que esses sistemas tendem energeticamente à estrutura do grafeno (maior estabilidade). Nesse sentido, selecionamos o fragmento (5,0) e o fragmento (6,0) para posterior adsorção do átomo de Ni.

A interação do átomo de Ni com os fragmentos de NTCs (5,0) e (6,0) mostrou-se muito interessante, sendo viável energeticamente e mostrando poucas alterações do substrato. Assim, a interação do átomo de Ni com os NTCs fornece condições para predizer como se dará a interação do Ni com essas nanoestruturas e como podem ser as tendências da interação para os nanoclusters de Ni (de 2 a 7 átomos) sobre os NTCs. Além de abrir possibilidades para o estudo da interação de outros MTs como elementos de decoração dos NTCs. Ressaltamos que os sistemas estudados possuem boas perspectivas para serem aplicados em dispositivos de armazenagem energética e sensores.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; de HEER, W. Carbon Nanotubes – The Route Toward Applications. **Science**, v. 297, p. 787, 2002.
- KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, K.; DAI, H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p. 622, 2000.
- PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993. KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.