

## Estudo Introdutório sobre a Interação entre Nanotubos de Carbono Aquirais e Nanoclusters de Fe, Co, Ni e Cu

Evellyn Guimarães<sup>1</sup>; Carina de Souza Teixeira Peraça<sup>2</sup>; Maurício Jeomar Piotrowski<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – carinastperaca@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Dentro da área da nanociência, trabalha-se com o estudo dos materiais em escala nanométrica, a qual corresponde a bilionésima parte de um metro. Quando observados nanometricamente os materiais tendem a apresentar propriedades diferentes das propriedades em escala macroscópica. Fato que levou a nanociência a representar uma verdadeira revolução, abrindo diversas perspectivas. O entendimento da estrutura de materiais em nanoscala, possibilita a manipulação e *design* de novos e interessantes materiais, tendo como base, apenas o rearranjo da sua estrutura atômica (GONÇALVES, 2013).

Dentro deste contexto, temos o estudo de nanoclusters e nanotubos de carbono (NTCs). Nanoclusters são composições atômicas ou moleculares que, diferentemente das moléculas, não tem tamanho e nem composição fixos e podem ser homogêneos (de um elemento) ou heterogêneos (de dois ou mais elementos), neutros ou carregados (BALLETO, 2005) e que variam suas propriedades de acordo com a sua configuração (PIOTROWSKI, 2012). Já os NTCs são estruturas cilíndricas formadas a partir do enrolamento de folhas de grafeno que podem ter desde poucos Angstrons até dezenas de nanômetros de diâmetro e até vários centímetros de comprimento. Podem ser compostos por uma camada (SWNT – *single-walled carbon nanotube*) ou várias camadas sobrepostas (MWNT – *multi-walled carbon nanotube*) (DAI, 2001). A forma como as folhas de grafeno são enroladas determina as propriedades que os NTCs terão, podendo variar de isolantes a condutores. As aplicações dessas estruturas variam da área medicinal até a área tecnológica. Dessa forma, a síntese desses materiais nanométricos é uma área em desenvolvimento, sendo essencial a busca por melhorias em seu entendimento (DING, 2008 e SILVEARV, 2015).

No presente trabalho, realizamos simulações computacionais para o estudo dos sistemas combinados, clusters e NTCs, buscando conhecer qual o número de células unitárias para trabalhar no estudo desses sistemas e demais testes metodológicos, para posterior averiguação do melhor metal a ser usado como catalisador no crescimento dos NTCs.

### 2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados em simulação computacional. Os cálculos são realizados dentro do formalismo da Mecânica Quântica, que é a mecânica que domina o comportamento da matéria em escala nanométrica. Os cálculos quantum-mecânicos são realizados via um cluster de computadores e usando a Teoria do

Funcional da Densidade (DFT), conforme implementada pelo código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Package Simulation*).

Para o presente estudo, selecionamos os dois tipos de NTCs aquirais, o *zigzag* e o *armchair*, e selecionamos os nanoclusters dos metais ferro (Fe), cobalto (Co), Níquel (Ni) e cobre (Cu), na configuração icosaédrica e com 13 átomos. Então, buscamos acoplar os clusters aos NTCs, usando para isso um número variável de células unitárias.

Para a criação das imagens representando as estruturas de nanoclusters e NTCs foram usados os programas Avogadro na parte de criação das configurações e o VESTA no que diz respeito ao tratamento das imagens. Para a realização de gráficos de propriedades utilizamos o XmGrace e para a finalização de imagens gráficas das estruturas usamos programas como Gimp e Xfig.

Para a análise dos parâmetros estruturais utilizamos o conceito de número de coordenação e comprimento médio de ligação. Também, realizamos análises para o momento magnético total e para a energia de adesão das estruturas combinadas. O cálculo da energia de adesão é dado pela diferença entre a energia do sistema acoplado (nanocluster e nanotubo) e a soma das energias separadas dos nanotubos e nanoclusters.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, realizamos o cálculo computacional para os sistemas separados, isto é, para os fragmentos de NTCs aquirais (*zigzag* e *armchair*) e para os nanoclusters de  $Fe_{13}$ ,  $Co_{13}$ ,  $Ni_{13}$  e  $Cu_{13}$ . Optamos pela utilização de NTCs aquirais, *zigzag* (5,0) e *armchair* (3,3). Os fragmentos de NTCs foram saturados em uma das extremidades com hidrogênios, para simular um tubo infinito (BARAN, 2012). Simulamos vários tamanhos de fragmentos, tamanhos proporcionais à célula unitária dos NTCs.

Já para os nanoclusters, escolhemos os metais de transição Fe, Co, Ni e Cu, por serem os metais mais indicados e estudados na literatura para a combinação com NTCs (DING, 2008 e SILVEARV, 2015). Os nanoclusters foram simulados na configuração icosaédrica, a qual é uma configuração de alta-simetria (PIOTROWSKI, 2012). O número de átomos do nanocluster foi escolhido de forma a representar um tamanho de partícula que representasse uma combinação perfeita com o diâmetro dos NTCs, ou seja, o cluster deveria atuar como “semente” de nucleação do NTC.

Posteriormente, começamos a busca pelo tamanho de fragmento adequado para as simulações computacionais. Para isso, cobinamos os NTCs com os clusters metálicos. O NTC é uma estrutura unidimensional e periódica e a célula unitária é a menor unidade de repetição. Para os NTCs *zigzag*, contruímos fragmentos com uma, duas e três células unitárias. Já para os NTCs *armchair* contruímos fragmentos com duas, três, quatro e cinco células unitárias. Para o NTC *armchair*, a configuração com uma célula unitária foi descartada já que a mesma teve uma completa distorção, mostrando ser não estável. Os tamanhos dos fragmentos seguiram a proposição de termos números de átomos similares para ambos os sistemas. Além disso, cabe ressaltar que cada fragmento possui uma de suas extremidades ligada ao nanocluster e a outra extremidade saturada com átomos de hidrogênio.

Na Figura 1, mostramos as configurações para a combinação entre os nanoclusters de Fe, Co, Ni e Cu com 13 átomos e os fragmentos de NTCs *zigzag*, para os casos de uma, duas e três células unitárias.

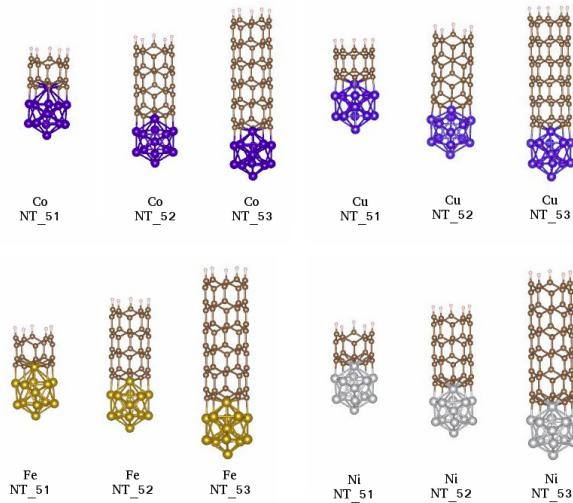


Figura 1. Representação dos nanotubos de carbono de quiralidade zigzag com os respectivos nanoclusters de Fe, Co, Ni e Cu, para os três tamanhos de fragmentos escolhidos.

Obtivemos os valores de energia de adesão para todos os sistemas combinados estudados, tais valores são negativos. Tal fato comprova que a adesão entre os nanoclusters metálicos e os NTCs é favorável. Os valores de energia de adesão variam entre -2,0 e -1,0 eV para as combinações com NTCs armchair e entre -3,0 e -2,0 eV para as combinações com NTCs zigzag.

Em relação ao momento magnético total, evidenciamos que, em geral, a combinação entre clusters e NTCs diminui os valores dessa propriedade eletrônica em comparação com os valores obtidos para os nanoclusters individuais. Em relação aos tamanhos de fragmentos, temos uma certa equivalência de valores de momento magnético total para um mesmo tipo de metal.

Pela análise das propriedades estruturais verificamos que, em geral, os sistemas sofrem pequenas distorções em relação aos respectivos sistemas separados. Tanto o número de coordenação quanto o comprimento médio de ligação permanecem praticamente os mesmos para diferentes tamanhos de fragmentos. As maiores variações desses parâmetros estruturais ocorrem para os átomos nas regiões de interação entre os nanoclusters e os nanotubos.

Através das análises de energia de adesão, momento magnético total, número de coordenação e comprimento médio de ligação podemos chegar a conclusão que todos os números de células unitárias testados são equivalente e igualmente viáveis. No entanto, apontamos os fragmentos de três (zigzag) e cinco (armchair) células unitárias, como os mais adequados para futuros cálculos de simulação computacional para o estudo sobre o metal ideal para ser usado como catalisador.

#### 4. CONCLUSÕES

Devido a importância dos nanotubos de carbono para aplicações em diversas áreas tecnológicas, entender a sua produção se torna fundamental. Nesse sentido, nesse trabalho, realizamos cálculos de simulação computacional,

onde procuramos estudar de maneira introdutória a interação entre fragmentos de nanotubos de carbono aquirais e nanoclusters com 13 átomos de Fe, Co, Ni e Cu.

Basicamente, buscamos estabelecer uma estratégia metodológica para um posterior estudo sistemático envolvendo a pesquisa pelos metais de transição mais adequados para o papel catalítico no processo de crescimento de nanotubos de carbono aquirais de parede simples. Sendo assim, focamos em uma pesquisa introdutória para entendermos os sistemas em questão e para a determinação do tamanho adequado de fragmento a ser utilizado. Para que as pesquisas nessa área sejam feitas de forma mais eficiente é necessário conhecer a melhor configuração dos sistemas de NTC acoplado com nanocluster, podendo assim ter uma otimização no tempo da pesquisa e nos resultados buscados.

Assim, este trabalho buscou contribuir na pesquisa na área de nanociência, especificamente, fornecendo informações sobre as propriedades energética, eletrônica e estruturais de sistemas combinados de nanoclusters e nanotubos de carbono. Apontamos que o número de células unitárias de NTCs mais adequado para dar seguimento na pesquisa é de três (zigzag) e cinco (armchair) células unitárias.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GONÇALVES, R. D. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanotubos e Nanofitas BxCyNz: um estudo por primeiros princípios.** 2013. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

DAI, L; MAU, A. W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials. **Advanced Materials**, v. 13, p.899-913, 2001.

BALLETO, R; FERRANDO, F. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v.77, p.371-417, 2005.

PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 e 55 Átomos de Metais de Transição**, 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, 2012.

BARAN, J. D.; KOLODZIEJCZYK, W.; LARSSON, P. et al. On the stability of single-walled carbon nanotubes and their binding strengths. **Theor Chem Acc**, v.131, 2012.

DING, F.; LARSSON, P.; LARSSON, J. A.; DUAN, R, A, H.; ROSE A.; BOLTON, K. The Importance of Strong Carbon–Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v.8, n.2, p.463-468, 2008.

SILVEARV, F.; LARSSON, P; JONES, S.L.T.; AHUJA, R. LARSSON, J.A. Establishing the most favorable metal carbon bond strength for carbon nanotube catalysts J. **Mater. Chem. C**, v.3, p.3422-3427, 2015.