



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Pró-Reitoria de Pesquisa

Av. dos Estados, 5001 · Santa Teresinha · Santo André/SP · CEP 09210-580
Bloco L · 3.º andar · Fone: (11) 3356.7619
propes@ufabc.edu.br

Projeto de Iniciação Científica - EDITAL 04/2022

**Efeitos da decoração e dopagem no
armazenamento de hidrogênio do TPDH-grafeno**

Santo André, 2022

Resumo

A nanotecnologia é a ciência que estuda materiais em escala nanométrica ($10^{-9}m$) e tem tido grande atenção sobretudo após o isolamento e caracterização de diversas nanoestruturas como grafeno, fulereno e nanotubos. Em particular o grafeno tem sido um grande alvo de estudos nas últimas duas décadas devido a suas incríveis propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas. Devido a essa grande atenção, novas nanoestruturas têm sido propostas com base na adição de elementos diferentes do carbono, por meio da funcionalização destas estruturas. A partir destes novos materiais e da funcionalização se torna possível a obtenção de nanoestruturas com novas propriedades ajustadas às desejadas. Neste projeto estudaremos a capacidade de armazenamento de hidrogênio do TPDH-grafeno (Tetra-Penta-Deca-Hexagonal grafeno), decorado com metais e dopado com boro e nitrogênio, utilizando dinâmica molecular atomística reativa e também a teoria do funcional da densidade (DFT).

Projeto

1.1 Introdução contextualizando o projeto

A nanotecnologia nasce de fato nos anos 1980 após a descoberta do fulereno [1] e o desenvolvimento do microscópio de corrente por tunelamento (STM) [2]. Inspirados pelo físico Richard Feynman em uma de suas palestras nos anos 1950 [3] cientistas começaram a desenvolver materiais com a premissa de que suas propriedades dependiam prioritariamente do seu desenho em nível nanométrico (atômico e molecular) e que pequenas alterações nesse nível produziriam estruturas com propriedades físicas e químicas completamente diferentes, que poderiam ser finamente ajustadas. Isso levou a criação de nanoestruturas capazes de desempenhar novas funções desejadas e de maneira ainda mais eficiente.

Das principais formas de estruturas organizadas na escala nanométrica ($10^{-9}m$) estão as estruturas formadas por carbono, que se utilizam das diferentes hibridizações do átomo de carbono, as quais possibilitam uma vasta gama de novos arranjos. Além das estruturas naturais estáveis do carbono, geralmente tridimensionais, o grafeno é o alótropo bidimensional mais estável do carbono

e foi um dos principais focos de pesquisa de materiais pelas últimas duas décadas [4].

Na Figura 1.1 apresentamos alguns exemplos dessas nanoestruturas formadas por carbono como grafite, diamante, fulereno, nanotubo e o grafeno, respectivamente em Figura 1.1 (a) a (f),

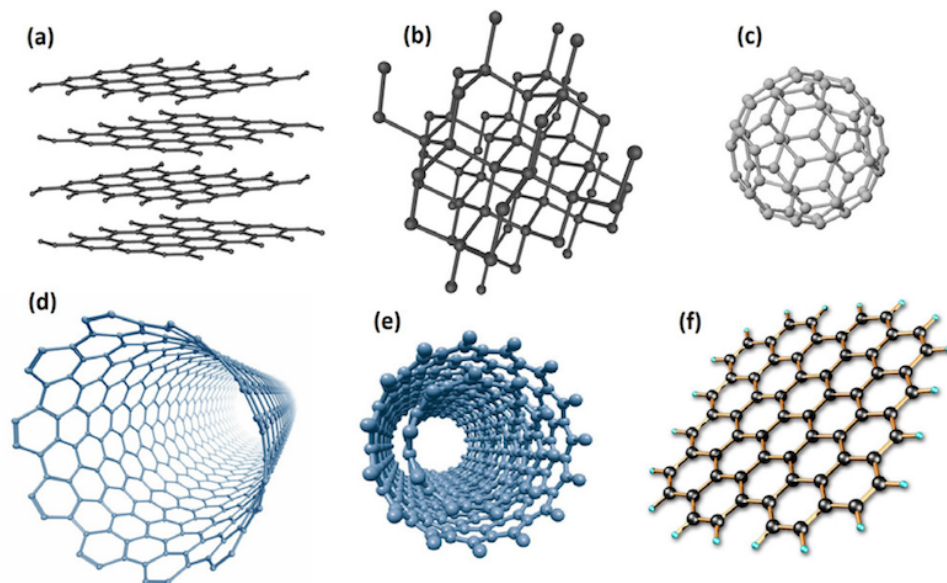


Figura 1.1: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno, d) nanotubo de carbono de parede simples, e) nanotubo de carbono de parede múltipla, f) grafeno. Alterado de [5].

Esse foco de pesquisas sobre o grafeno é justificado por suas incríveis propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [6–9]. Dada essas propriedades, o grafeno demonstrou performance notável em diversas aplicações como supercapacitores[10], transistores [11], sensores de gás [12], etc. Entretanto, a estrutura não modificada do grafeno possui suas limitações, como sua fraca atividade eletroquímica, fácil aglomeração e difícil sintetização [13]. Essas limitações incentivaram o aumento em pesquisas focadas em propor e estudar materiais baseados em grafeno, e na funcionalização desses materiais [14] como a partir de reações com moléculas orgânicas e inorgânicas e a modificação química de suas superfícies.

Alguns exemplos de novas estruturas baseadas no grafeno são QPHT-grafeno [15] (Quad-Penta-Hexa-Tetradecagonal grafeno), TPO-grafeno [16] (Tetra-Penta-Octagonal grafeno) e TPH-grafeno

[17] (Tetra-Penta-Heptagonal grafeno), que apresentam majoritariamente caráter metálico, do ponto de vista eletrônico.

A decoração da superfície desses alótropos com metais ou semi-metais pode melhorar a capacidade de adsorção de hidrogênio pela superfície, devido ao maior potencial de interação que os metais fornecem à estrutura. A estrutura decorada pode então atingir uma capacidade de armazenamento de hidrogênio suficiente para sua aplicação em células de combustível, como no caso do T-grafeno decorado com lítio [18].

Além da decoração da estrutura, a dopagem da estrutura, ou seja, a substituição de átomos de carbono por outros tipos de átomos, como boro ou nitrogênio, pode alterar significativamente as propriedades da estrutura. Um estudo recente de Kassaoui *et al.* mostrou que a dopagem completa do T-grafeno, substituindo metade de seus átomos de carbono por nitrogênio e o restante por boro, resultando na estrutura $t - B_4N_4$ favorece significativamente a capacidade de armazenamento de hidrogênio, bem como diminui a barreira de difusão do hidrogênio, o que favorece a possibilidade de aplicação da estrutura [19].

Bhattacharya e Jana recentemente sugeriram um novo alótropo baseado em grafeno chamado TPDH-grafeno [20] (Tetra-Penta-Deca-Hexagonal-grafeno) (Figura 1.2), apresentando uma estrutura eletrônica de caráter metálico, porém com algumas nanofitas de comportamento semimetálico e semicondutor e também resistência diferencial negativa, o que possibilita diversas aplicações em eletrônicos. Essas características ainda podem ser ajustadas por meio da decoração e dopagem.

Neste projeto pretendemos estudar a dinâmica de hidrogenação dessas nanoestruturas e o efeito da decoração e dopagem na capacidade de armazenamento de hidrogênio e reversibilidade do armazenamento do TPDH-grafeno. Estudos simulares tem sido feitos com sucesso recentemente [18, 19, 21–23].

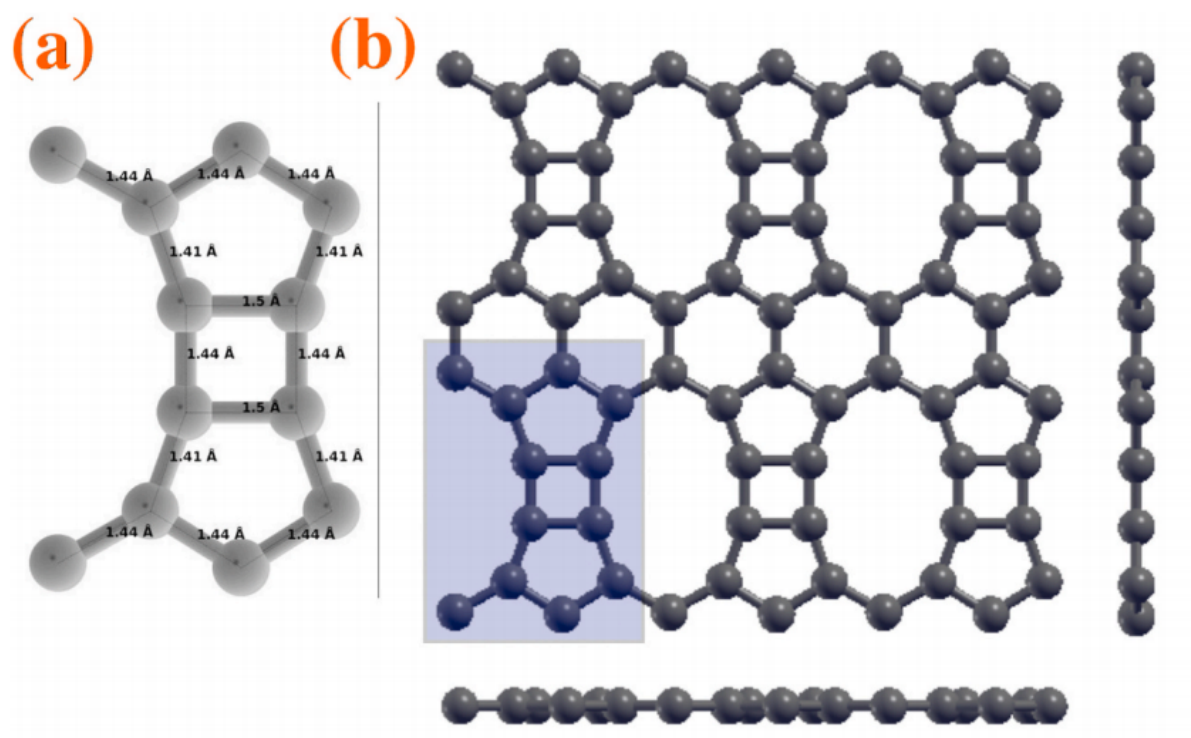


Figura 1.2: (a) Estrutura da célula unitária do TDPH-grafeno com todos comprimentos das ligações. (b) Supercélula 3x2 do TDPH-grafeno vista de todas as três direções. Alterado de [20].

1.2 Breve descrição dos objetivos e metas

Este projeto de Iniciação Científica (I.C.) tem como objetivo o desenvolvimento acadêmico do aluno a partir de diversas atividades, como a escrita de relatórios, projeto, leitura de artigos, pesquisas, contato com o método científico e enfrentamento de desafios do desenvolvimento de uma pesquisa. Isso irá colaborar na preparação do aluno para pós-graduação e participação efetiva na comunidade acadêmica.

O estudante já tem experiência com dinâmica molecular para o estudo de propriedades mecânicas e térmicas de nanoestruturas, e recentemente também com estrutura eletrônica de nanoestruturas.

Desta maneira, propomos neste projeto um estudo (estrutura molecular e célula unitária) baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [24, 25] implementado no código computacional *Quantum Espresso*[26] e em Dinâmica Molecular Clássica e Reativa (MD) implementado no código computacional LAMMPS para o estudo da estrutura eletrônica de estruturas decoradas, dopadas e hidrogenadas, e da dinâmica de hidrogenação do TPDH-grafeno decorado e dopado. Especificamente buscaremos:

- Modelo atomístico das nanoestruturas decoradas e dopadas;
- Estudo da dinâmica de hidrogenação dessas nanoestruturas decoradas e dopadas;
- Estudo da estabilidade de hidrogenação de nanoestruturas decoradas e dopadas.

Assim, trata-se de um projeto interdisciplinar, compatível com o projeto pedagógico da universidade, aliando física, química, computação e engenharia.

1.3 Metodologia

A metodologia apresentada aqui é compatível com um aluno de quarto ano de graduação e é baseada em Dinâmica Molecular Clássica e Reativa e Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

As simulações de dinâmica molecular clássica e reativa serão realizadas utilizando o pacote computacional *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [27], que utiliza princípios da Mecânica Newtoniana. Além do ensemble NVT, com a temperatura controlada pelo termostato de Nosé-Hoover [28], utilizaremos o campo de força clássico reativo ReaxFF [29] que permite a quebra e formação de ligações químicas. O programa Visual Molecular Dynamics (VMD) [30] também será utilizado para visualizar, analisar e criar estruturas e imagens das trajetórias das simulações.

Utilizaremos estruturas de TPDH-grafeno. Uma vez criadas, as estruturas serão submetidas a uma minimização de energia utilizando o algoritmo do gradiente conjugado e sua estabilidade térmica a 300K será testada. Com a geometria otimizada e verificação de sua estabilidade térmica será realizada a decoração e dopagem da estrutura, seguida novamente de uma minimização de energia e teste de estabilidade térmica, e então será estudada a dinâmica de hidrogenação da estrutura.

As simulações de DFT serão realizadas utilizando o pacote computacional *Quantum Espresso*, que utiliza princípios da Mecânica Quântica. A interação elétron-íon é descrita pelo método projetor de onda aumentada (*projector augmented-wave method* - PAW) [31], e o funcional de troca e correlação é descrito pela aproximação generalizada do gradiente (*generalized gradient approximation* - GGA), como proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [32].

As monocamadas de TPDH-grafeno serão separadas por um vácuo de $\approx 15\text{\AA}$ para evitar interações indesejadas.

Para avaliar a estabilidade do sistema será calculada a energia de coesão, dada pela diferença de energia da estrutura e de seus constituintes isolados do seguinte modo:

$$E_{coh} = - \left[\frac{E_{sistema} - \sum E_X n_X}{\sum n_X} \right] \quad (1.1)$$

onde $E_{sistema}$ é a energia total da nossa folha de TPDH-grafeno, podendo estar dopada, e n_X e

E_X são o número e energia de átomos do tipo X isolados, respectivamente.

A avaliação das regiões de decoração mais estáveis será dada pela avaliação da energia de adsorção do átomo a ser usado para decoração nas diversas regiões de adsorção, que é calculada pela diferença de energia total entre o composto e seus componentes isolados do seguinte modo:

$$E_{bind} = - \left[\frac{E_{TPDH+nD} - (E_{TPDH} + E_{nD})}{n} \right] \quad (1.2)$$

onde $E_{TPDH+nD}$ é a energia do estado fundamental para o TPDH contendo n átomos decorados nele, enquanto E_{TPDH} e E_{nD} são as energias do TPDH-grafeno e um átomo de decoração isolado vezes o número total de átomos adsorvidos respectivamente.

Similarmente a avaliação da energia de adsorção de moléculas de hidrogênio num folha decorada será dada por:

$$E_a = - \left[\frac{E_{dTPDH+nH_2} - (E_{dTPDH} + E_{nH_2})}{n} \right] \quad (1.3)$$

onde $E_{dTPDH+nH_2}$ é a energia total do sistema, E_{dTPDH} é a energia da folha de TPDH decorada e E_{nH_2} é a energia de n moléculas de H_2 .

1.4 Descrição da viabilidade da execução do projeto

Todos os tópicos abordados pelo projeto foram ou serão estudados pelo aluno durante o período de execução do mesmo, além do aluno ter contato com grande parte destes métodos desde projetos anteriores, PDPD em 2018 e I.C. em 2019, 2020 e 2021. Como parte de complementação de aprendizado do aluno, além de reuniões semanais o aluno será estimulado a participar de diferentes seminários promovidos pela instituição.

A universidade provém todas as condições necessárias para o desenvolvimento dos projetos, com a disponibilidade de computadores, do Cluster (Titânio) e o aluno tem o próprio computador.

Além dos softwares utilizados serem gratuitos de código aberto, o professor tem estreita colaboração com a Universidade de Campinas (Unicamp) e com a Universidade de Rice, em Houston, Estados Unidos, tendo acesso a ao menos dois clusters da Unicamp e um conjunto de clusters da Rice.

Por fim é importante destacar que apesar de ser um trabalho de I.C., acessível e com o objetivo de promoção do contato do aluno com a pesquisa, os estudos realizados aqui são uma extensão dos realizados, e publicados nas mais importantes revistas científicas, e podem resultar em importantes avanços nos estudos de propriedades de novas nanoestruturas e em suas aplicações.

1.5 Cronograma

Este projeto com duração de 10 meses buscará conciliar a pesquisa com os períodos de estudo da graduação.

Quadrimestre/Atividade	3º/2022	1º/2023	2º/2023
Atualização das referências bibliográficas	X	X	X
Estudo e testes com o código LAMMPS	X	X	
Criação de modelo atomístico, estudo dos sítios mais favoráveis de adsorção para decoração do TPDH	X		
Hidrogenação do TDPH-grafeno decorado, estudo da energia e capacidade de adsorção de hidrogênio	X	X	
Escrita do relatório parcial	X	X	
Estudo da estrutura de bandas e densidade de estados para o TPDH decorado		X	X
Escrita do relatório final		X	X

Tabela 1.1: Cronograma do projeto

Referências Bibliográficas

- [1] R. F. Curl and R. E. Smalley, “Fullerenes,” *Scientific American*, vol. 265, no. 4, pp. 54–63, 1991.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface studies by scanning tunneling microscopy,” *Physical review letters*, vol. 49, no. 1, p. 57, 1982.
- [3] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Miniaturization*, pp. 282–296, 1959.
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, pp. 11–19, World Scientific, 2010.
- [5] A. J. Zarbin and M. M. Oliveira, “Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo vadis,” *Química Nova*, vol. 36, no. 10, pp. 1533–1539, 2013.
- [6] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [7] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications,” *MRS bulletin*, vol. 37, no. 12, pp. 1273–1281, 2012.
- [8] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.

- [9] J. Vieira Segundo and E. O. Vilar, “Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos,” *Revista eletrônica de materiais e processos*, vol. 11, no. 2, 2016.
- [10] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, “Supercapacitor devices based on graphene materials,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 30, pp. 13103–13107, 2009.
- [11] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 7, p. 487, 2010.
- [12] W. Yuan and G. Shi, “Graphene-based gas sensors,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 35, pp. 10078–10091, 2013.
- [13] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345, 2020.
- [14] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Chemical functionalization of graphene and its applications,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, 2012.
- [15] X. Wang, J. Rong, Y. Song, X. Yu, Z. Zhan, and J. Deng, “Qpht-graphene: A new two-dimensional metallic carbon allotrope,” *Physics Letters A*, vol. 381, no. 34, pp. 2845–2849, 2017.
- [16] D. Bhattacharya and D. Jana, “First-principles calculation of the electronic and optical properties of a new two-dimensional carbon allotrope: tetra-penta-octagonal graphene,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 44, pp. 24758–24767, 2019.
- [17] Q. Fan, D. Martin-Jimenez, D. Ebeling, C. K. Krug, L. Brechmann, C. Kohlmeyer, G. Hilt, W. Hieringer, A. Schirmeisen, and J. M. Gottfried, “Nanoribbons with nonalternant topology

- from fusion of polyazulene: carbon allotropes beyond graphene,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 44, pp. 17713–17720, 2019.
- [18] J. Hu, Y. Liu, N. Liu, J. Li, and C. Ouyang, “Theoretical prediction of t-graphene as a promising alkali-ion battery anode offering ultrahigh capacity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 3281–3289, 2020.
- [19] M. EL Kassaoui, M. Lakhal, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, and O. Mounkachi, “Improvement of the hydrogen storage performance of t-graphene-like two-dimensional boron nitride upon selected lithium decoration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, pp. 15048–15059, 2022.
- [20] D. Bhattacharya and D. Jana, “Tpdh-graphene: A new two dimensional metallic carbon with ndr behaviour of its one dimensional derivatives,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 127, p. 114569, 2021.
- [21] E. Anikina, A. Banerjee, V. Beskachko, and R. Ahuja, “Li-functionalized carbon nanotubes for hydrogen storage: importance of size effects,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 3021–3030, 2019.
- [22] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, and G. Giorgi, “First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes’ layers,” *Carbon*, vol. 95, pp. 1076–1081, 2015.
- [23] C. Xiang, A. Li, S. Yang, Z. Lan, W. Xie, Y. Tang, H. Xu, Z. Wang, and H. Gu, “Enhanced hydrogen storage performance of graphene nanoflakes doped with cr atoms: a dft study,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 25690–25696, 2019.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, “Density functional theory (dft),” *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.

-
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [26] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [27] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” tech. rep., Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1993.
- [28] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.
- [29] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [30] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “Vmd: visual molecular dynamics,” *Journal of molecular graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [31] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.