



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3º Andar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Projeto de Pesquisa de Iniciação Científica submetido para avaliação no Edital: 04/2022

Título do projeto: Influência de nanodomínios de nitreto de boro e substrato no armazenamento de hidrogênio em folhas de grafeno

Palavras-chave do projeto: geometria, grafeno, nitreto de boro, propriedades eletrônicas, DFT, dinâmica molecular

Área do conhecimento do projeto: Física da Matéria Condensada

Sumário

| | | |
|---|--------------------------|----|
| 1 | Resumo | 3 |
| 2 | Introdução | 3 |
| 3 | Objetivos | 8 |
| 4 | Metodologia | 9 |
| 5 | Viabilidade | 10 |
| 6 | Cronograma de atividades | 11 |

1 Resumo

A nanociência, desde sua idealização popularizada por Feynman em sua palestra denominada "There's Plenty of Room at the Bottom"[1] tem sido alvo de estudo da comunidade científica. Na palestra, o físico menciona que poderíamos manipular os materiais em nível atômico a ponto de podermos armazenar toda a informação da Enciclopédia Britânica na ponta de um alfinete. Tal linha de pensamento desencadeou o interesse na estrutura atômica dos materiais. Os resultados obtidos no seu desenvolvimento têm levado à criação e descoberta de materiais $0D$ (fulerenos, nanodiamantes, ou estruturas pequenas e quase pontuais), $1D$ (nanotubos, nanocones e outros), $2D$ (como o grafeno, ou qualquer estrutura de folha com espessura na escala de átomos) ou $3D$ (grafite, diamantes, entre outros). Entre os materiais mais estudados nesse campo de pesquisa, é possível destacar o nitreto de boro (NB) e o grafeno. Porém, um tópico não muito expandido nesse meio são os efeitos da adição de hidrogênio nessas nanoestruturas, e o efeito que essa hidrogenação tem em materiais híbridos. Este projeto propõe analisar os efeitos geométricos e eletrônicos da formação de ilhas de NB formadas em diferentes substratos durante a hidrogenação de folhas de grafeno.

2 Introdução

O carbono é um material extremamente apto para a criação de inúmeras variações estruturais (comumente referidos como "alótropos de carbono") com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas distintas entre cada uma delas (Figura 2).

Entre essas estruturas, uma das mais destacadas é o grafeno, definido formalmente pela primeira vez em 1962 por Hanns-Peter Boehm, quando realizou um estudo em flocos extremamente finos de grafite, trouxe o termo "grafeno" para comunidade científica pela primeira vez, dando nome às estruturas hipotéticas de camada única compostas por carbono[2].

Mesmo sendo hipotetizado formalmente em 1962, o material bidimensional foi isolado apenas em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov[4], e desde então inúmeros experimentos testando a resistência mecânica, térmica, condutividade elétrica, entre outros foram feitos, descobrindo propriedades impressionantes quando comparadas com materiais já conhecidos. Por exemplo, uma folha de grafeno sem defeitos com um átomo de espessura tem um módulo de Young de até 1 TPa, um dos maiores valores já registrados por qualquer material, se equiparando ao de um diamante. Na Figura 5, apresentamos um infográfico com essas propriedades:

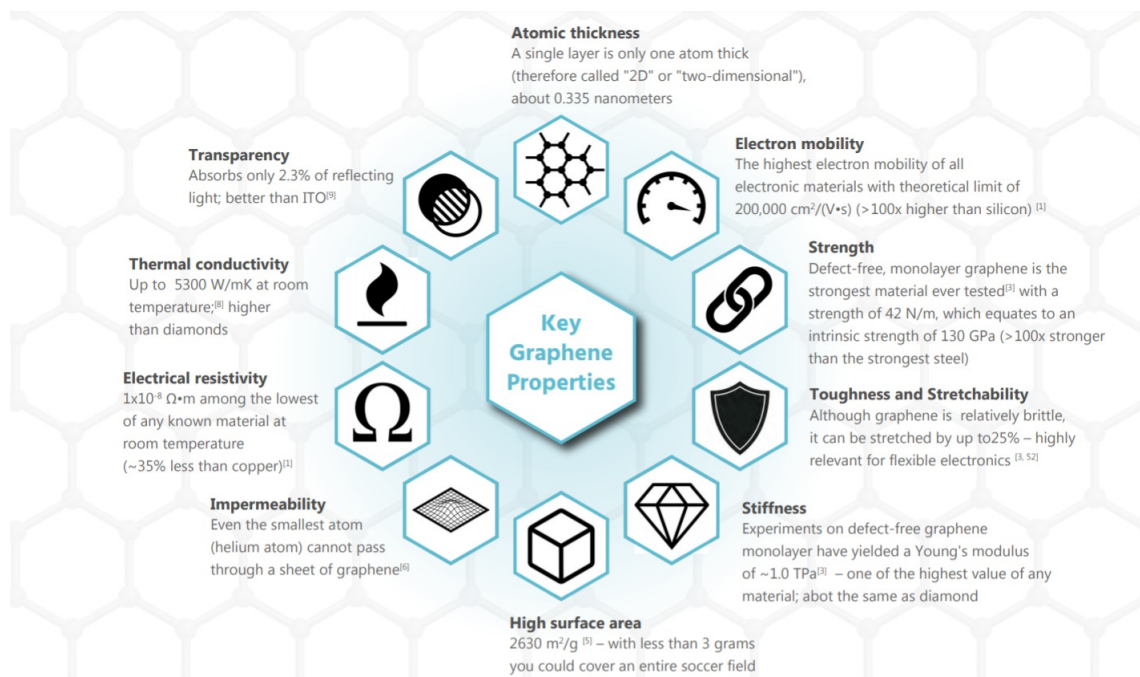


Figura 1: Infográfico com as principais propriedades do grafeno. No sentido horário: espessura atômica, mobilidade eletrônica, força, dureza e elasticidade, resistência, área de superfície, impermeabilidade, resistividade elétrica, condutividade térmica, e transparência. Retirado de [3]

- **Espessura atômica** (*Atomic thickness*): Uma folha de grafeno tem apenas um átomo de espessura, por isso normalmente é referenciado como um material bidimensional (0.335nm);
- **Mobilidade eletrônica** (*Electron mobility*): Possui a maior mobilidade eletrônica entre materiais conhecidos, com um limite teórico de $200 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$;
- **Força** (*Strength*): Uma folha de grafeno sem defeitos é o material mais forte já testado, com cerca de 42N/m , que é equivalente a uma força intrínseca de 130GPa (que é 100 vezes mais forte que o aço mais forte conhecido);
- **Dureza e elasticidade** (*Toughness and Stretchability*): mesmo que o grafeno seja relativamente quebradiço, ele pode ser esticado até 25% - altamente relevante para circuitos eletrônicos;
- **Resistência** (*Stiffness*): Experimentos feitos em folhas únicas de grafeno apresentaram um módulo de Young de cerca de 1TPa , comparável ao diamante;
- **Alta área de superfície** (*High surface area*): $2630 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ - com menos de 3 gramas;
- **Impermeabilidade** (*Impermeability*): Mesmo o menor átomo (hélio) não consegue passar por uma folha de grafeno;

- **Resistividade elétrica** (*Electrical resistivity*) : $1.10^{-6}\Omega.m$, dentre as menores de qualquer material em temperatura ambiente (35% a menos que cobre);
- **Condutividade térmica** (*Thermal conductivity*): Chega a até $5300\frac{W}{m.K}$ na temperatura ambiente, maior que diamantes;
- **Transparência** (*Transparency*): Absorve somente 2.3% da luz incidente;

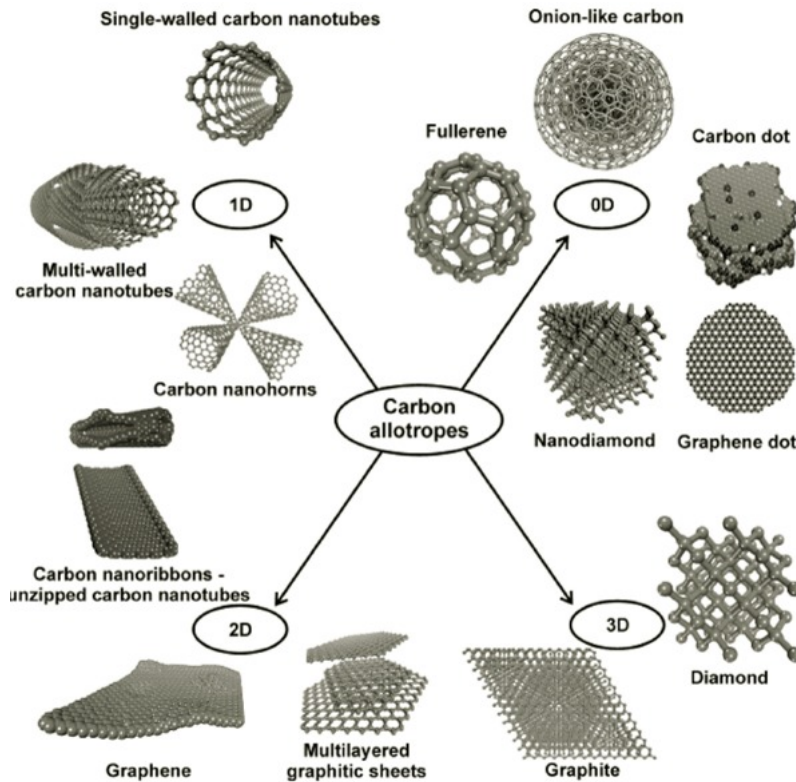


Figura 2: Alguns exemplos de alótropos do carbono. Seguindo no sentido horário: 0D (fulereno, carbonos com "formatos de cebola", "pontos de carbono", nanodiamantes e "pontos de grafeno"); 3D (diamante e grafite); 2D (folhas de grafite com múltiplas camadas, grafeno e nanofitas de carbono); 1D (nanochifres de carbono, nanotubos de carbono de múltiplas camadas e nanotubos de carbono de camada única). Retirado de [5]

Diversos alótropos de carbono têm a mesma disposição hexagonal dos átomos de carbono (*favo de mel*) do grafeno, como o fullereno e o nanotubo (Figura 2, figura 3), sintetizados ou detectados antes do grafeno.

Uma outra variante do grafeno é o grafano, que basicamente se trata de uma folha de grafeno hidrogenado, alternando a hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 , removendo uma ligação π e gerando um *bandgap*. Essa estrutura é semicondutora e composta por um grafeno 100% hidrogenado, resultando num hidrocarboneto [6]. Também é possível realizar a fluoração da superfície do grafeno, colocando átomos de flúor que alteram diretamente a topologia da folha de grafeno, como é possível perceber na figura 4

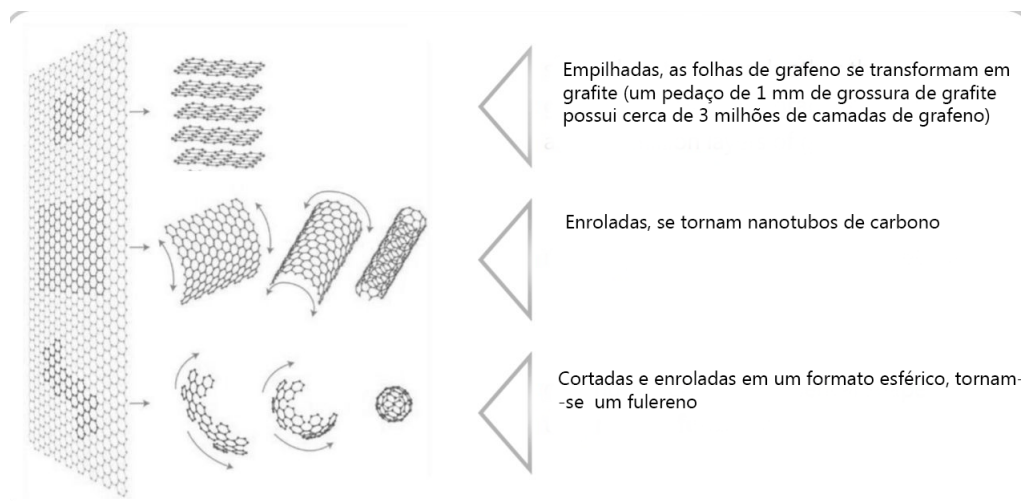


Figura 3: Diferenças topológicas de alótropos do carbono formados por disposição hexagonal de átomos de carbono, tais como (cima para baixo): grafite, nanotubo e fulereno. Retirado de [3]

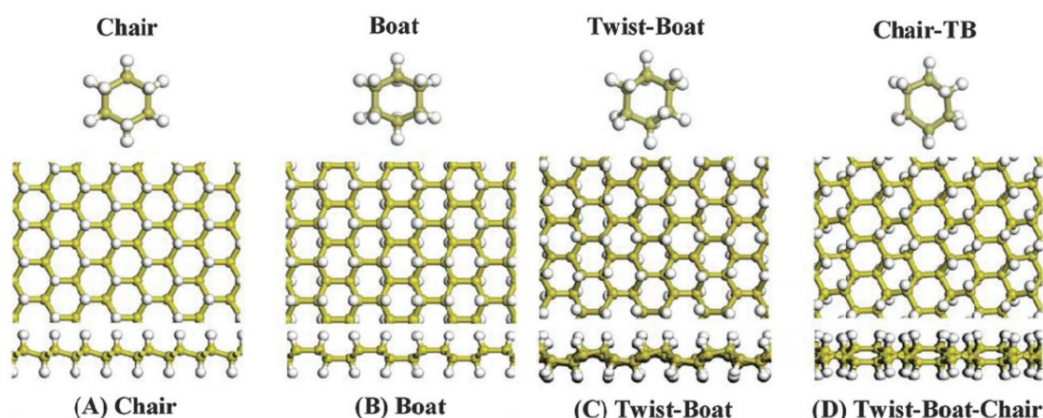


Figura 4: Conformações do ciclohexano e grafano. No painel superior temos: visão superior das conformações *chair*, *boat*, *twist-boat* e *twist-boat-chair* do ciclohexano. Nos painéis do meio e inferior: vista superior e lateral do grafano em suas conformações (A) *chair*, (B) *boat*, (C) *twist-boat* e (D) *twist-boat-chair*. Retirado de [7]

Outra nanoestrutura 2D amplamente estudada é o nitreto de boro (NB), uma estrutura hexagonal com propriedades mecânicas relativamente parecidas, porém com uma natureza um pouco mais quebradiça [8]. Apresenta uma resistência térmica bem alta, mantendo uma estabilidade estrutural em temperaturas de até $2000K$ quando em um formato plano [9].

Pesquisas recentes na área de dinâmica molecular têm demonstrado resultados interessantes analisando o efeito mecânico de domínios de NB em diferentes formatos e tamanhos ao longo de folhas de grafeno, e de folhas de NB com domínios de grafeno. Os estudos apresentam resultados interessantes, por exemplo, em um substrato de grafeno, quando inserimos uma região de valor de área X de nitreto de boro, a alteração na resistência à

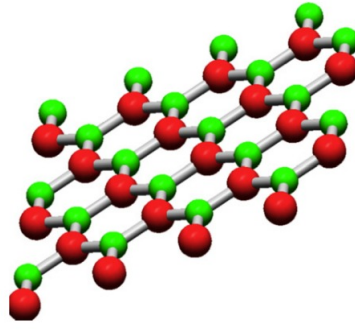


Figura 5: Imagem ilustrando uma nanofolha de NB em *armchair* (4,0). Retirado de [10]

tração e a deformação máxima da folha não apresenta um padrão específico. No entanto, o módulo de Young das mesmas estruturas apresenta certa sensibilidade à concentração de NB (o valor de área X de NB), mas não ao tamanho da estrutura para uma concentração constante [11, 12].

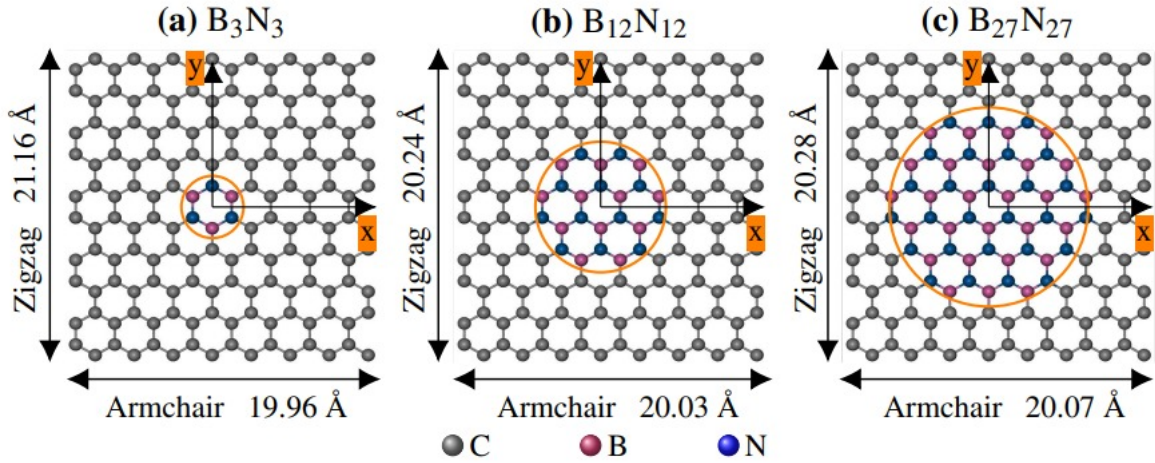


Figura 6: Ilustração de três nanoestruturas de grafeno com nanodomínios em formato de hexágono de NB. Na figura (a) tem se 6 átomos, na (b) 24 átomos e na (c) 54 átomos de carbono substituídos por NB. Retirado de [11]

Neste projeto estudaremos, usando dinâmica molecular completamente atomística e reativa e cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade, os efeitos de diferentes geometrias de nanodomínios de nitreto de boro e do substrato no armazenamento de hidrogênio em folhas de grafeno.

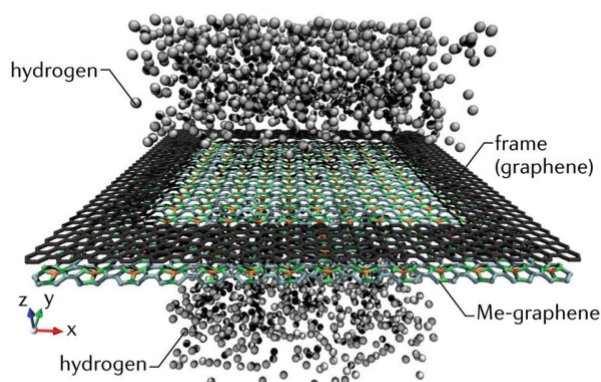


Figura 7: Exemplo de estrutura representativa usada nas simulações de dinâmica molecular do processo de hidrogenação de uma folha de Me-grafeno, usando uma folha de grafeno para evitar a dobra do material. Uma simulação análoga ao que será feito neste projeto, porém com materiais diferentes. Retirado de [13]

3 Objetivos

Os objetivos principais de um projeto de IC, independentemente da sua área de atuação, é a inserção do aluno no mundo da Pesquisa. De acordo com o CNPq, os principais objetivos do programa PIBIC são:

- despertar vocação científica e incentivar novos talentos entre estudantes de graduação;
- contribuir para reduzir o tempo médio de titulação de mestres e doutores;
- contribuir para a formação científica de recursos humanos que se dedicarão a qualquer atividade profissional;
- estimular uma maior articulação entre a graduação e pós-graduação;
- contribuir para a formação de recursos humanos para a pesquisa;
- contribuir para reduzir o tempo médio de permanência dos alunos na pós-graduação.
- estimular pesquisadores produtivos a envolverem alunos de graduação nas atividades científica, tecnológica e artístico-cultural;
- proporcionar ao bolsista, orientado por pesquisador qualificado, a aprendizagem de técnicas e métodos de pesquisa, bem como estimular o desenvolvimento do pensar

cientificamente e da criatividade, decorrentes das condições criadas pelo confronto direto com os problemas de pesquisa; e

- ampliar o acesso e a integração do estudante à cultura científica.

Mais especificamente com relação a este projeto:

- Estudar dinâmica molecular reativa;
- Estudar a hidrogenação das estruturas estudadas;
- Analisar a estrutura eletrônica das nanoestruturas hidrogenadas, com variação de amplitude dos domínios de NB.

4 Metodologia

Este projeto será executado utilizando uma junção de duas metodologias parciais. A primeira dela consiste na criação de modelos atomísticos das estruturas híbridas $2D$. E em uma segunda etapa estudaremos a hidrogenação e os efeitos dela utilizando dinâmica molecular.

Com relação a criação dos modelos atomísticos iremos utilizar um código *open source*, o VMD (Visual Molecular Dynamics)[14] e o programa SAMSON [15]. Estes dois códigos computacionais serão complementares tanto para a criação dos modelos como para a visualização das trajetórias obtidas na segunda etapa referente a dinâmica molecular.

As nanoestruturas serão desenhadas atomisticamente no software SAMSON e no VMD, sendo ambos programas extremamente úteis para criar, analisar e visualizar as imagens das trajetórias simuladas.

Os modelos atomísticos da primeira etapa deste projeto serão submetidos a uma minimização de energia utilizando um gradiente conjugado aonde serão testadas as estabilidades térmicas destas estruturas à $300K$. Com uma geometria otimizada, e a estabilidade térmica estabelecida, as estruturas serão hidrogenadas.

As simulações de Teoria da Densidade Funcional (DFT) serão realizadas com o pacote *Quantum Espresso*, que descreve a ligação "elétron-íon" por meio pelo método *PAW* (projetor de onda aumentada)[16] e o funcional de troca e correlação é dado pelo gradiente *GGA* (aproximação generalizada de gradiente)[17]. A otimização das estruturas será feita usando o gradiente conjugado.

As avaliações das regiões mais estáveis para a assimilação de hidrogênio é calculada pela diferença da energia total dos componentes hidrogenados e seus componentes isolados:

$$E_b = -\left[\frac{E_{estrutura+nH} - (E_{estrutura} + E_{nH})}{n}\right] \quad (1)$$

onde $E_{estrutura+nH}$ é a energia do estado fundamental da estrutura com os átomos de hidrogênio e $E_{estrutura}$ e E_{nH} são as energias da estrutura e do e um hidrogênio isolado n vezes.

As simulações de dinâmica molecular serão feitas por meio do código *open-source* LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[18], que utiliza do termostato de Nosé-Hoover[19], um algoritmo determinístico para simulações de dinâmica molecular de temperatura constante, e o Ensemble NVT, que é uma junção estatística dos possíveis estados do sistema num equilíbrio térmico. Além disso, o campo de forças utilizado será constituído pelo *ReaxFF* [20] que permite quebra e formação de ligações químicas.

O Código LAMMPS utiliza listas de Verlet para rastrear as partículas próximas, que se repelem em distâncias pequenas, para que a densidade das mesmas nunca fique extremamente grande, possibilitando uma otimização do sistema.

5 Viabilidade

Este projeto utilizará conceitos adequados a um aluno de terceiro ano de graduação, compreendo Dinâmica Molecular Clássica e Reativa e um pouco de Teoria do Funcional da Densidade, cujo teor o estudante já teve contato, em trabalhos de Iniciação Científica anteriores, e terá o conhecimento complementado com as disciplinas que realizará no curso relacionadas com mecânica quântica e, além de reuniões semanais, será estimulado a participar de seminários promovidos pela instituição.

Serão utilizados códigos computacionais *open-source* e gratuitos como o VMD (Visual Molecular Dynamics) para a criação de modelos atomísticos dos nanotubos e LAMMPS (Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) para a implementação da dinâmica molecular. Cabe ressaltar que a universidade possui um bom parque computacional que facilitará a implementação dessas simulações, destacando o cluster Titânio. Junta-se a isso as colaborações do pesquisador que dão acesso a um conjunto de máquinas na Unicamp e na universidade Rice, em Houston (Estados Unidos).

Cabe ressaltar também que o aluno já desenvolve um projeto de PIBIC que tem como alvo análise de propriedades mecânicas de nanomateriais. Assim, este projeto constitui um passo natural no processo de entendimento de como modificações nas configurações de nanoestruturas afetam suas propriedades.

6 Cronograma de atividades

Esse projeto tem duração proposta de 10 meses e focará em uma atualização bibliográfica contínua e estudo dos softwares e construção das estruturas focados na primeira metade do projeto. Seguiremos então o seguinte cronograma apresentado na Tabela 1.

| Atividade | Mês | | | | | | | | | |
|---|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 |
| Atualização bibliográfica | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Construção atomística das nanoestruturas | x | x | x | | | | | | | |
| Estudo do LAMMPS | | x | x | | | | | | | |
| Estudo do Espresso | | x | x | x | x | | | | | |
| Hidrog. por Dinâmica Molecular | | | | | x | x | x | | | |
| Escrita de relatório parcial | | | x | | | | | | | |
| Estudo por DFT dos sítios de hidrogenação | | | | | | x | x | x | | |
| Escrita de relatório final | | | | | | | | | x | x |

Tabela 1: Cronograma de atividades

Referências

- [1] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*, 1960.
- [2] H.-P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann, “Surface properties of extremely thin graphite lamellae,” in *Proceedings of the fifth conference on carbon*, vol. 1, pp. 73–80, Pergamon Press New York, 1962.
- [3] Nanowerk, “Understanding graphene,” 2019.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [5] “Section 2 corrosion protection using graphene and other smart coatings.” https://ebrary.net/184863/engineering/corrosion_protection_using_graphene_smart_coatings. Acesso: 25-06-2022.
- [6] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. Hernández-Nieves, B. Partoens, and F. Peeters, “First-principles investigation of graphene fluoride and graphane,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 19, p. 195436, 2010.
- [7] M. Pumera and C. H. A. Wong, “Graphane and hydrogenated graphene,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 14, pp. 5987–5995, 2013.
- [8] Q. Peng, W. Ji, and S. De, “Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study,” *Computational Materials Science*, vol. 56, pp. 11–17, 2012.
- [9] V. Salles, S. Bernard, R. Chiriac, and P. Miele, “Structural and thermal properties of boron nitride nanoparticles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 9, pp. 1867–1871, 2012.
- [10] L. Boldrin, F. Scarpa, R. Chowdhury, and S. Adhikari, “Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 50, p. 505702, 2011.
- [11] J. S. Lima, *Mechanical properties of carbon and boron nitride nanostructures: a molecular dynamics study*. PhD thesis, 2022.

- [12] J. Lima, I. Oliveira, S. Azevedo, A. Freitas, C. Bezerra, and L. Machado, “Mechanical and electronic properties of boron nitride nanosheets with graphene domains under strain,” *RSC advances*, vol. 11, no. 56, pp. 35127–35140, 2021.
- [13] E. Marinho and P. A. da Silva Autreto, “Me-graphane: tailoring the structural and electronic properties of me-graphene via hydrogenation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 15, pp. 9483–9491, 2021.
- [14] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *et al.*, “Vmd: visual molecular dynamics,” *Journal of molecular graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [15] OneAngstrom, “Samson.”
- [16] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [18] M. L. Parks, P. Seleson, S. J. Plimpton, S. A. Silling, and R. B. Lehoucq, “Peridynamics with lammmps: A user guide, v0. 3 beta,” *Sandia Report (2011–8253)*, p. 3532, 2011.
- [19] D. J. Evans and B. L. Holian, “The nose–hoover thermostat,” *The Journal of chemical physics*, vol. 83, no. 8, pp. 4069–4074, 1985.
- [20] 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.