



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

BEATRIZ COSTA GUEDES

**ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE
GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO**

BRASÍLIA-DF

2º/2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

BEATRIZ COSTA GUEDES

**ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE
GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão do Curso em Bacharel em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: José Roberto dos Santos Politi

BRASÍLIA-DF

2º/2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Magda e Cláudio, pelo apoio, paciência e amor ao longo dos anos e à minha amiga Fernanda e o meu amigo Rodrigo, pelo carinho e paciência.

Agradeço ao meu orientador, José Roberto, por me introduzir no meio acadêmico, pela paciência, suporte e apoio ao longo dessa pesquisa.

Agradeço aos membros do Laboratório de Química Computacional (LQC), pela ajuda ao longo do desenvolvimento do meu projeto e do meu desenvolvimento pessoal como cientista.

SUMÁRIO

<u>Introdução</u>	5
<u>Revisão Bibliográfica</u>	8
<u>Metodologia</u>	20
<u>Resultados e Discussão</u>	24
<u>Considerações Finais</u>	35
<u>Perspectivas Futuras</u>	36
<u>Referências</u>	37
<u>Anexos</u>	41

INTRODUÇÃO

O grafeno era tido como um material meramente teórico até 2004, quando A. Geim e K. Novoselov (GEIM; NOVOSELOV, 2007) da Universidade de Manchester conseguiram obter o grafeno pela primeira vez através da esfoliação repetitiva do grafite com fita adesiva. Esse trabalho inicial e as pesquisas futuras relacionadas deram aos dois pesquisadores o prêmio Nobel de Física em 2010 (NOVOSELOV et al., 2004).

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, que tem apenas duas dimensões, com uma única folha de átomos de carbono com hibridização sp^2 . O grafeno pode ser visto como o constituinte básico do grafite, que tem três dimensões, que é outra forma alotrópica do carbono que envolve o empilhamento de várias folhas de grafeno através de interações de van der Waals ((UNB), 2017; GOERBIG; OLIVER, 2008).

Por causa da sua estrutura, o grafeno tem diversas propriedades físico-químicas que se tornaram fonte de estudo ao longo dos anos, como, por exemplo: sua alta mobilidade de carga, alto módulo de elasticidade e boa condutividade térmica. Essas propriedades conferem múltiplas aplicações em dispositivos eletrônicos, como em placas fotovoltaicas e em sensores eletroquímicos (VESSALLI et al., 2017).

Essas aplicações e propriedades vêm do fato do grafeno ser o primeiro material bidimensional descoberto constituído de uma única camada de átomos de carbono com espessura atômica e também pelo seu sistema de elétrons π conjugado, o que é responsável pela alta mobilidade de carga na estrutura (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004).

Quando se faz a caracterização do grafeno percebe-se que é uma estrutura semelhante à um favo de mel, conforme ilustrado na Figura 1.

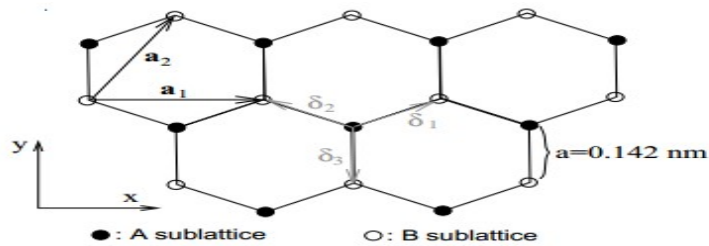


Figura 1. Representação da estrutura hexagonal do grafeno. A estrutura é uma rede de Bravais tetragonal com os vetores a_1 e a_2 como base (GOERBIG; OLIVER, 2008).

Como consequência da estrutura e do fato do grafeno ser um material sólido, a representação da rede de Bravais é feita no espaço recíproco, obtendo, então, a primeira zona de Brillouin, que apresenta dois pontos não-equivalentes K e K' denominados pontos de Dirac (GOERBIG; OLIVER, 2008).

É importante ressaltar o ponto de Dirac, porque é onde ocorre o cruzamento entre a banda de valência e de condução num único ponto, sendo, então, o grafeno um semicondutor de gap zero, ou seja, o grafeno não possui uma barreira energética entre a banda de valência e a banda de condução, conforme ilustrado na Figura 2, o que explica a sua alta condutividade de carga e a alta condutividade térmica (GOERBIG; OLIVER, 2008).

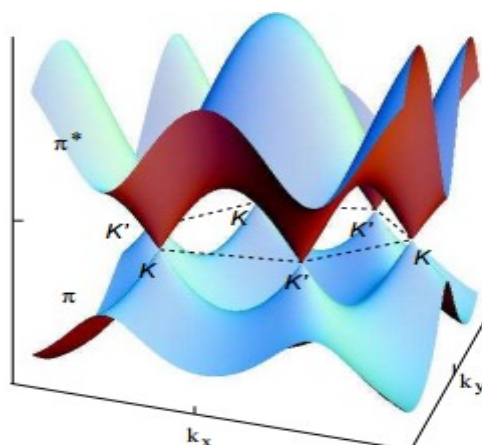


Figura 2. Diagrama de energia do grafeno, com as representações dos pontos de Dirac, da banda de valência e da banda de condução, sendo que o eixo vertical representa a energia (GOERBIG; OLIVER, 2008).

O óxido de grafeno (GO) tem sido estudado como possível capacitor mais eficiente e em aplicações em sensores eletroquímicos, mas, por causa da presença dos grupos oxigenados que interferem na conjugação eletrônica do sistema, o óxido de grafeno é isolante, ao contrário do grafeno. Para diminuir a presença dos grupos oxigenados e recuperar a condutividade equivalente do grafeno, é feita a redução desse material, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO) ((UNB), 2017).

Tanto para o grafeno quanto para o óxido de grafeno, a caracterização da estrutura eletrônica, análise energética e estrutural de uma e duas folhas de grafeno, com ou sem espécies oxigenadas, é essencial para a compreensão de como ocorre a interação entre esses materiais para a aplicação em diversos sistemas.

A descrição desses dois materiais através de métodos computacionais possibilita um estudo mais profundo dessas interações, entre uma folha de grafeno e os grupos funcionais oxigenados, viabilizando uma maior compreensão de como ocorre essas interações, podendo, em última instância, auxiliar a aplicação desses materiais em um número maior de sistemas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde 2004, ano no qual (NOVOSELOV et al., 2004) fizeram o grafeno pela primeira vez, foram publicados diversos artigos que abordam a estrutura, as características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno, tanto no campo teórico quanto no campo experimental. Portanto delimitar os artigos importantes para o escopo desse trabalho é fundamental (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Inicialmente, considerando apenas uma folha de espessura atômica, o grafeno seria um material bidimensional com propriedades físico-químicas proveniente do seu sistema π , mas experimentalmente é difícil manter o controle da esfoliação do grafite, que pode ser feita por esfoliação mecânica e por esfoliação química (KUILA et al., 2012). Utilizando qualquer um dos três métodos citados ainda não se consegue obter apenas uma folha de grafeno, tendo, então, um material que pode variar na sua espessura e estrutura contendo mais do que uma folha de grafeno.

O estudo da interação entre as folhas de grafeno depende do método utilizado para a produção, pois a qualidade do material depende da forma de produção escolhida. Diante desse panorama, a química computacional passa a ser uma alternativa interessante para o estudo de folhas individuais das propriedades das estruturas alotrópicas do carbono (GOBRE; TKATCHENKO, 2013; GOERBIG; OLIVER, 2008; RÉGO et al., 2015).

Para entender como ocorrem as interações entre duas folhas de grafeno, são estudadas as forças de van der Waals, que são forças fracas de longo alcance que mantêm as folhas de grafeno unidas e que devem ser bem representadas. A seleção do método computacional mais adequado para se descrever essas forças é feita pela comparação entre os resultados obtidos pelos vários métodos e dados da literatura (RÉGO et al., 2015).

Outras formas alotrópicas do carbono também são estudadas, como o fulereno e os nanotubos de carbono, para comparar como as forças de van der

Waals funcionam em cada tipo de material e quão acurado é cada método para cada sistema estudado (GOBRE; TKATCHENKO, 2013).

Apesar de suas várias aplicações o grafeno é um material inerte e apolar, o que dificulta a absorção de íons metálicos e, por conseqüência, o desenvolvimento de reações com essas determinadas espécies químicas na sua superfície. Portanto, estuda-se a funcionalização do grafeno, podendo ser por meio de defeitos, heteroátomos na estrutura ou na introdução de grupos funcionais (DOBROTA; PASTI, 2016).

A funcionalização do grafeno é difícil de se fazer experimentalmente, mantendo o controle da qualidade do material e do local onde ocorre essa funcionalização, sendo, então, usados métodos computacionais para descrever a estrutura e as propriedades desse material (DOBROTA; PASTI, 2016).

A presença de grupos funcionais no plano basal do grafeno, tais como carbonilas, hidróxidos, epóxidos e ácidos carboxílicos mudam a reatividade e as propriedades desse material (DOBROTA; PASTI, 2016; QU et al., 2010; YAN et al., 2012). A adsorção acontece por meio dos grupos oxigenados que facilitam a interação da folha de grafeno, tanto com o meio aquoso quanto com a espécie química que será absorvida.

Essa funcionalização promove um aumento das aplicações do grafeno, das quais se destacam: a geração de energia sustentável através de células a combustíveis (FCs), baterias recarregáveis, capacitores eletroquímicos, ou supercapacitores, etc (DOBROTA; PASTI, 2016).

Considerando as aplicações de grafeno funcionalizado citadas, um exemplo que merece destaque é a produção de energia sustentável por catálise de redução do oxigênio (ORR) realizada em FC. Na célula de combustível, a reação ORR ocorre no cátodo e é a etapa determinante para o desempenho da célula. Atualmente, se utiliza platina para catalisar a redução, mas como é um recurso limitado, que não se tem certeza de satisfazer a demanda, há uma procura para substituí-la (DOBROTA; PASTI, 2016).

Devido a sua alta área de superfície, excelente condutividade e alta durabilidade ((UNB), 2017; GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004), o grafeno foi considerado como possível catalisador eletroquímico para ORR nas FCs, mas como a interação entre o grafeno, sem estar funcionalizado, com o oxigênio molecular é fraca, (energia de adsorção em módulo, de 0.26 eV)(YAN et al., 2012)), conclui-se que o grafeno não é um bom candidato para as FCs. Mas, quando se utiliza grafeno dopado com nitrogênio e com defeitos na estrutura em um sistema não periódico, obtêm-se resultados promissores com energias de adsorção maiores, (energia de adsorção, em módulo, de 0,83 eV)(DOBROTA; PASTI, 2016; KAUKONEN et al., 2013; LIM; WILCOX, 2012; QU et al., 2010; YU et al., 2011; ZHANG; XIA, 2011). No anexo, há uma tabela citando outros trabalhos teóricos que investigaram diversas propriedades da catálise da redução do oxigênio.

Para aplicação no campo de baterias, é necessária uma mudança química definida durante a carga/descarga. O grafeno seria ideal para aplicação em baterias recarregável, devido a sua alta condutividade térmica, alta condutividade elétrica quando tem metais adsorvidos na sua superfície, alto módulo de elasticidade e alta área de superfície ((UNB), 2017; GEIM; NOVOSELOV, 2007; GOERBIG; OLIVER, 2008). Porém, vários estudos mostram que metais alcalinos, tais como Li, Na e K, interagem fracamente com o grafeno sem modificações (CHAN; NEATON; COHEN, 2008; DOBROTA; PASTI, 2016; DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

Considerando o grafeno funcionalizado, tais como o óxido de grafeno, grafeno com defeitos na estrutura e dopagem, já há uma maior interação com diversos íons metálicos. Analisando a estrutura com uma vacância e com duas vacâncias, é observada a adsorção de lítio e também a mobilidade desse íon pelo plano basal do grafeno (DOBROTA; PASTI, 2016; FAN; ZHENG; KUO, 2012). Também houve adsorção de Li^+ no grafeno dopado com boro, já que a dopagem com o boro deixa o sistema com deficiência eletrônica, tornando possíveis mais íons Li^+ se ligarem a estrutura (DOBROTA; PASTI, 2016; WANG et al., 2009).

Há também novos estudos que analisam a aplicação de uma nova estrutura do grafeno, carbon ene-yne (CEY), para ânodos de baterias de Li, Na e Mg. A Figura 3 mostra a estrutura do CEY e adsorção de Li, Na e Mg em única folha de CEY (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018).

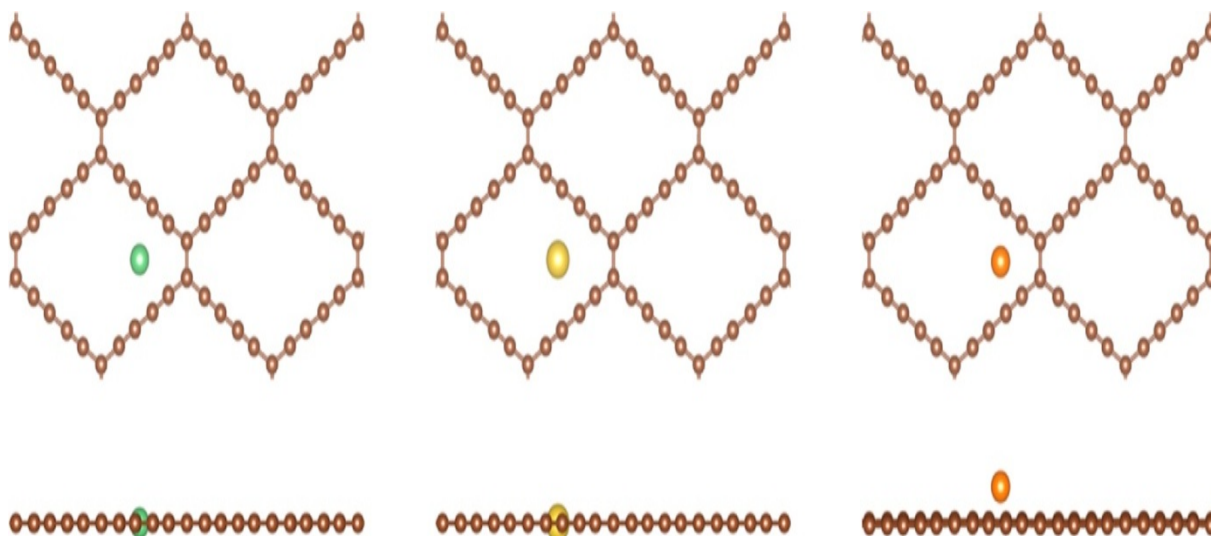


Figura 3. Configurações de adsorção de diferentes átomos: Li (verde), Na (amarelo) e Mg (laranja) em uma única folha de CEY (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018).

Makaremi, Mortazavi e Singh (2018) obtiveram as seguintes energias de adsorção: -1,098 eV para o Li, -1,226 eV para o Na e 1,262 eV para o Mg, o que mostra que a ligação do Mg com a superfície do CEY não é energeticamente favorável (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018).

O CEY tem propriedades semicondutoras, porém, analisando a densidade eletrônica de estados (DOS), obtida com dois funcionais diferentes (PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) com polarização de spin e HSE06 (WANG; SELBACH; GRANDE, 2014) - Figuras 4 e 5, respectivamente) observa-se um caráter mais metálico, já que não há diferença energética entre a banda de condução e de valência, o que é necessário para um material funcionar como ânodo para baterias de Li/Na.

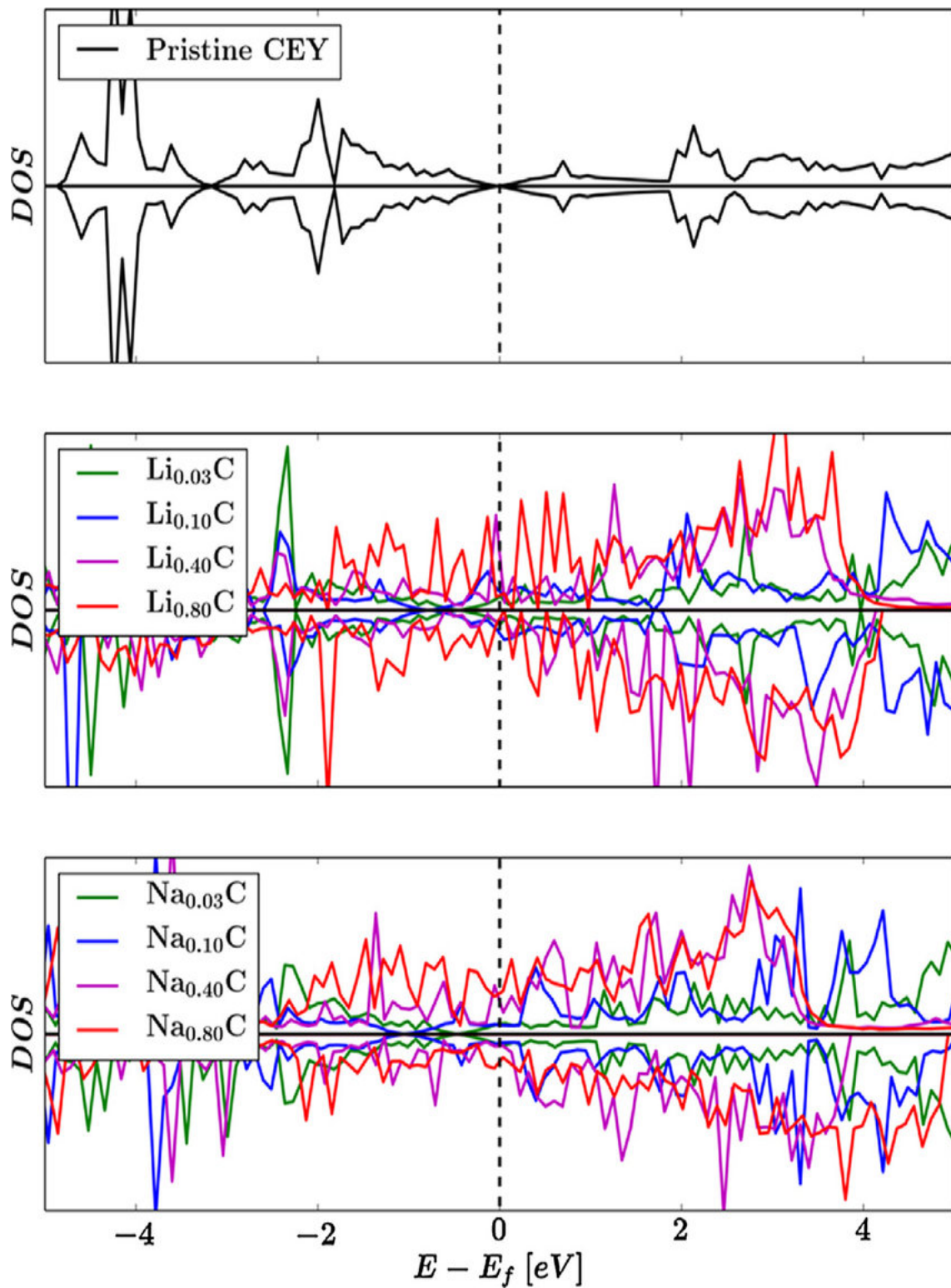


Figura 4. Densidade de estados (DOS) com o funcional PBE com polarização de spin para uma folha de pristine CEY e com uma folha com diversas concentrações de Na e Li. A linha preta representa o nível de Fermi (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018).

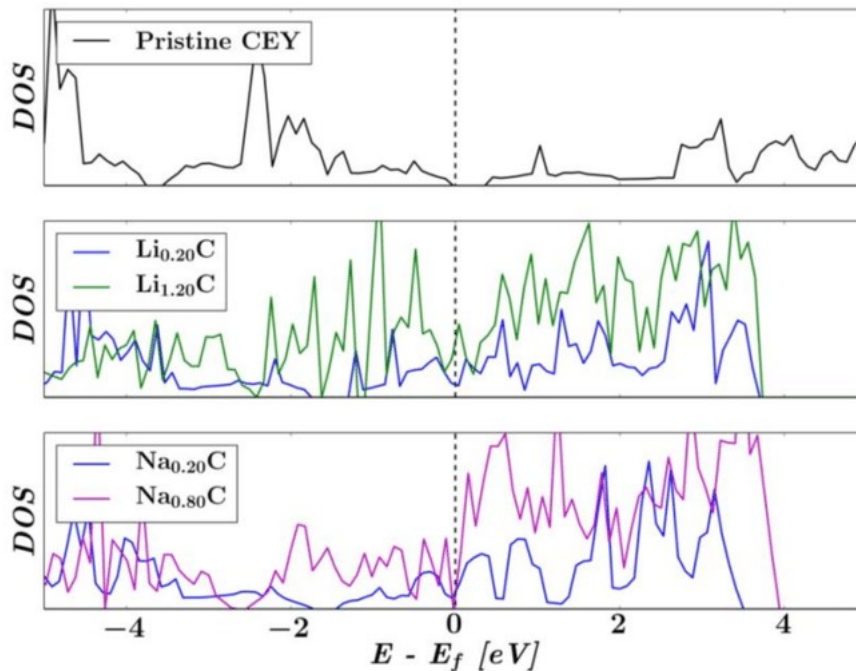
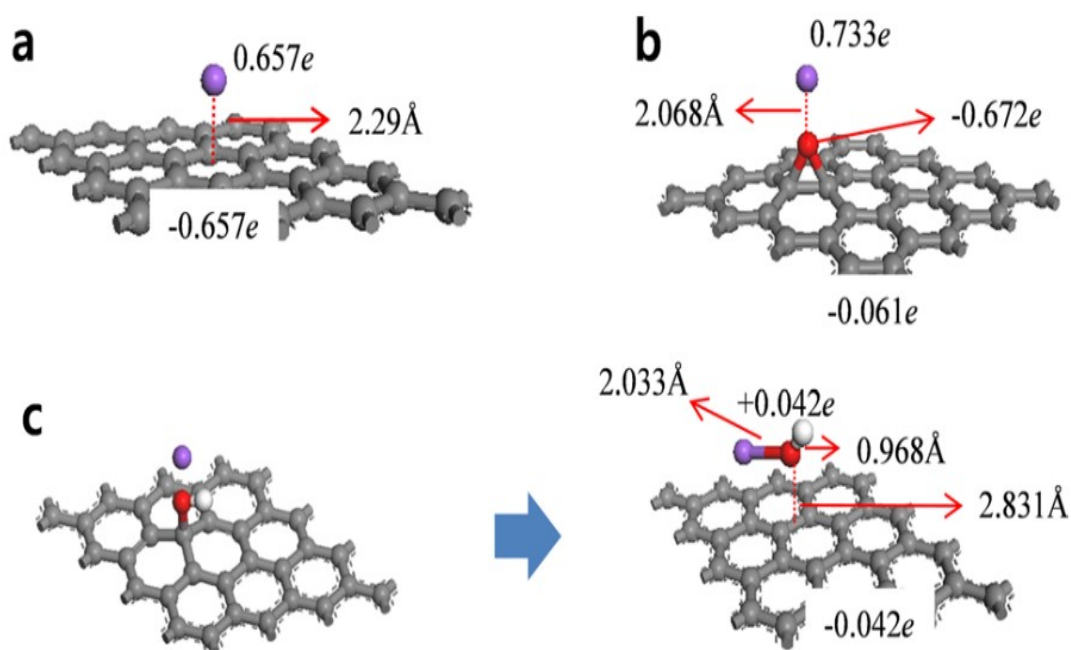


Figura 5. Densidade de estados (DOS) com o funcional HSE06 e polarização de spin para o pristine CEY com uma única folha e com duas folhas em diversas concentrações de Na e Li. A linha preta representa o nível de Fermi (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018).

Considerando essas informações e as capacidades de carga obtidas para o Li e Na que são de, respectivamente, 2680 mA/g e 1788 mA/g (MAKAREMI; MORTAZAVI; SINGH, 2018), conclui-se que esse material pode ter uma alta aplicabilidade em baterias de Li/Na.

Considerando o tamanho do Na^+ comparado com Li^+ , a difusão do Na^+ é limitada pelo tamanho do íon, portanto, altera-se a estrutura do grafeno para aumentar essa difusão. No caso do sódio, são estudados óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como possíveis candidatos para baterias recarregáveis baseadas em sódio. A força da interação do Na^+ e, portanto, a sua adsorção, para possível aplicação em baterias, depende de com qual grupo o íon irá interagir, o que exige a caracterização e controle da oxidação do GO (DOBROTA; PASTI, 2016).

(LEE et al., 2015) demonstram que a absorção de Na^+ pode ocorrer no grafeno sem estar funcionalizado, no grafeno com o grupo epóxido e no grafeno com grupo hidróxido, onde o OH é retirado do plano basal, havendo a formação de NaOH como subproduto, havendo uma reação e o grafeno perdendo a sua funcionalização, sendo que as estruturas otimizadas são apresentadas na Figura 6 e as energia de adsorção, em módulo, na Tabela 1.



Esfera roxa: átomo de sódio. Esfera cinza: átomo de carbono. Esfera vermelha: Átomo de oxigênio. Esfera branca: átomo de hidrogênio (LEE et al., 2015).

Figura 6. A estrutura otimizada do Na^+ adsorvido no grafeno e no GO contendo os grupos epóxidos e hidróxidos: (a) Na^+ adsorvido no grafeno, onde o íon fica a 2,29 Å do plano basal e há transferência de carga de 0,657 do sódio para o grafeno, (b) Na^+ adsorvido no óxido-epóxido de grafeno, em que o sódio fica a 2,068 Å do plano basal e há transferência de carga de -0.672 para o oxigênio e de -0.061 para o grafeno, (c) estrutura final e inicial do óxido-hidróxido de grafeno antes e depois da adsorção do Na^+ , a distância entre o NaOH e o plano basal foi de 2.831 Å e houve transferência de carga de -0.042 para o grafeno e +0.042 para o oxigênio (LEE et al., 2015).

Tabela 1. Energia de adsorção do Na nas estruturas estudadas por Lee e colaboradores (LEE et al., 2015).

	Grafeno (pristine)	Grafeno com grupo epóxido	Grafeno com grupo hidróxido
Energia de adsorção (eV)	0,507	1,024	0,042

Com essas informações, comprova-se a importância de se conhecer a distribuição espacial e da quantidade proporcional de cada grupo oxigenado. Experimentalmente, não há a certeza de onde esses grupos funcionais oxigenados se ligam mais facilmente, nas bordas da folha ou em buracos na folha de grafeno, ou ainda qual dos grupos é predominante e qual a distribuição deles pela folha. Esses questionamentos justificam a realização de estudos teóricos visando descobrir mais informações sobre o sistema.

Uma das formas de se analisar essa distribuição espacial é verificando quais são os sítios preferenciais para adsorção de cátions metálicos e de outras espécies químicas, já que assim se pode, ao mesmo tempo, analisar a distribuição dos grupos e o mecanismo de adsorção (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

(DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015) estudaram a adsorção de Li, Na e K em folhas de óxidos de grafeno. Nesse estudo foi utilizada a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com o funcional PBE, *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com a aproximação GGA, *Generalized Gradient Approximation* (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), usando os pseudofuncionais implementados no PWscf do programa Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009). Foi realizado um cálculo utilizando um modelo periódico com 32 átomos de carbono em uma célula 4x4 no plano xy (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

Os grupos funcionais oxigenados utilizados foram o epóxido e a hidroxila. Cada um deles foi responsável isoladamente pela oxidação do grafeno para a formação do GO. As estruturas do GO criadas para o estudo de adsorção são

apresentadas na Figura 7, e na Figura 8, são apresentadas as estruturas otimizadas da adsorção de Li, Na e K (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

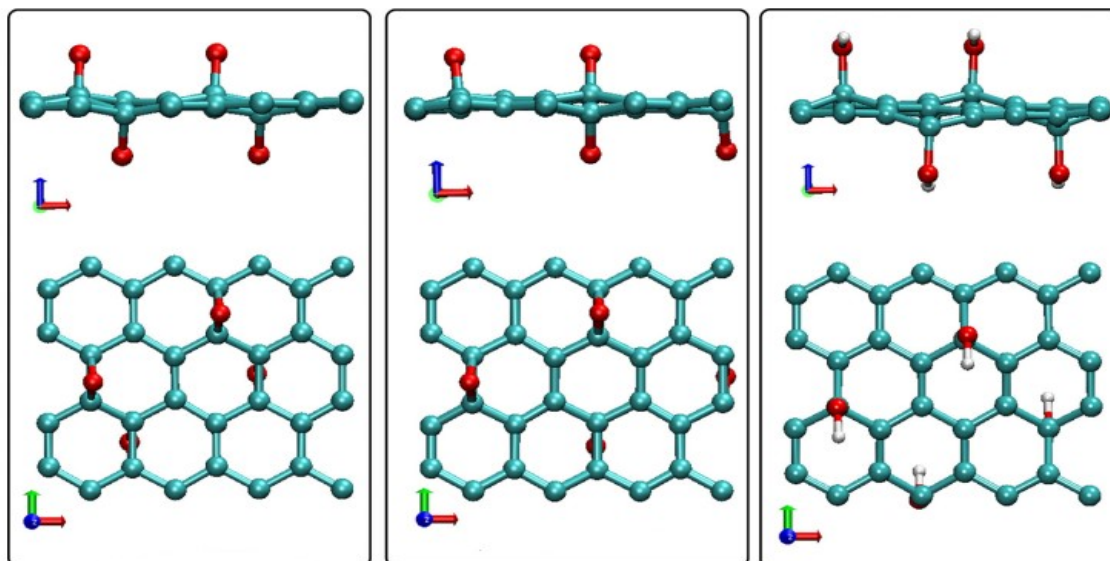


Figura 7. Primeira estrutura: Epóxido-grafeno 1. Segunda estrutura: Epóxido-grafeno 2. Terceira estrutura: Hidróxido-grafeno. Estruturas escolhidas para o estudo de adsorção de Li, Na e K, sendo duas estruturas de epóxidos-grafeno e uma de hidróxido-grafeno (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

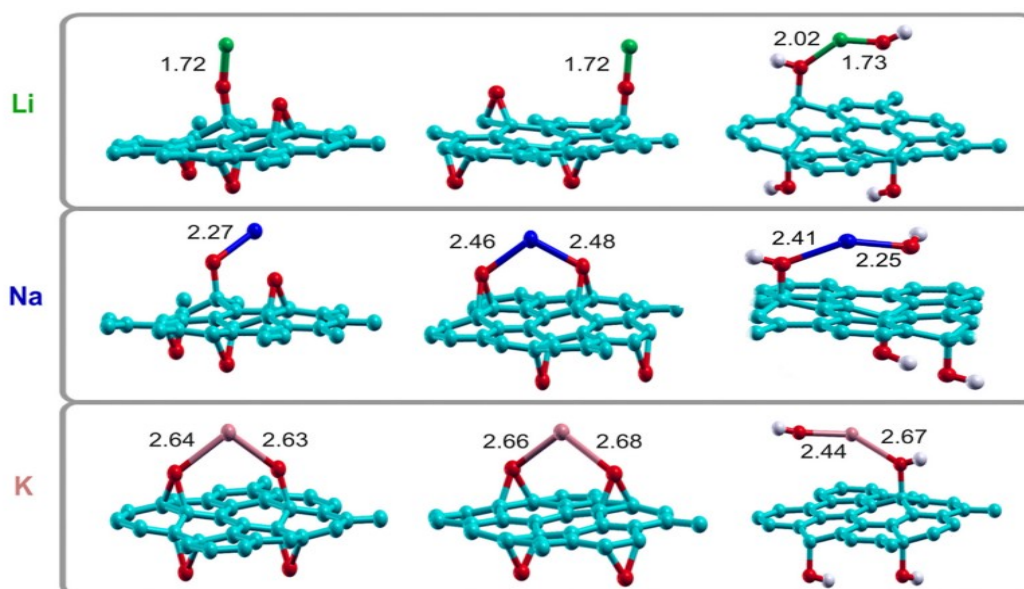


Figura 8. Estruturas otimizadas da adsorção de Li, Na e K nos modelos estudados de óxidos de grafeno, respectivamente: epóxido-grafeno 1 (esquerda), epóxido-grafeno 2 (centro) e hidróxido-grafeno (direita). Todas as distâncias estão Å (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015; KOKALJ, 1999).

As energias de adsorção dos átomos pelas três superfícies de GO são apresentadas na Tabela 2. As diferenças de densidade de cargas com a adsorção dos átomos estão na Figura 9.

Tabela 2. Energia de adsorção do Li, Na e K, em módulo, em cada estrutura de epóxido-grafeno e de hidróxido-grafeno (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

	Epóxido-grafeno 1	Epóxido-grafeno 2	Hidróxido-grafeno	Grafeno
Li	2.38 eV	2.26 eV	3.14 eV	1.16 eV
Na	1.97 eV	2.09 eV	2.84 eV	0.49 eV
K	2.37 eV	2.48 eV	2.79 eV	0.9 eV

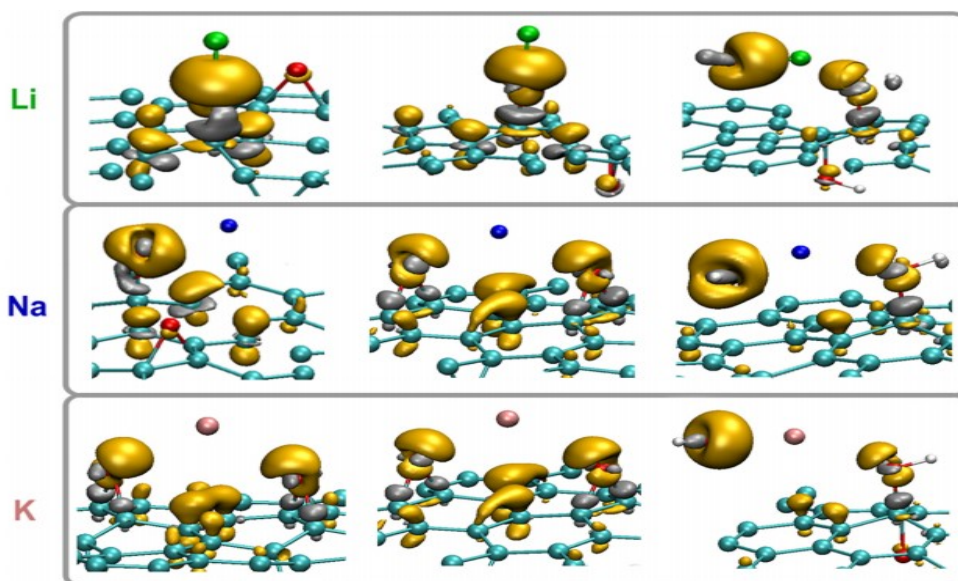


Figura 9. Diferença de densidade de carga para adsorção dos metais alcalinos nos óxidos de grafeno, respectivamente: no epóxido-grafeno 1(esquerda), no epóxido-grafeno 2 (centro) e no hidróxido-grafeno (direita). As superfícies amarelas indicam ganho de densidade de carga e as superfícies cinzas indicam perda de densidade de carga (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

Esses dados demonstram a importância da caracterização do óxido de grafeno, já que a adsorção de cada cátion metálico ocorre preferencialmente em um sítio específico que depende do tipo de grupo oxigenado e da disposição desse grupo, o que motiva pesquisas estruturais, energéticas e de densidade de carga do óxido de grafeno (DOBROTA; PAŠTI; SKORODUMOVA, 2015).

O estudo da interação de íons metálicos com as folhas também é interessante para a produção de grafeno já que na esfoliação química se utilizam íons metálicos para separar as folhas de grafeno e depois dispersá-las, esse método tem a vantagem de usar o grafite como material de partida e permite maior controle da qualidade do grafeno obtido (KUILA et al., 2012).

Atualmente, há também pesquisas voltadas para facilidade de íons metálicos serem substituídos na superfície do óxido de grafeno. Os objetivos desses estudos são: entender o tipo de interação que ocorre entre o cátion metálico e o GO e utilizar essas informações para compreender melhor a estrutura do óxido de grafeno (AMIROV et al., 2018). Na Figura 10, são apresentadas as representações esquemáticas obtidas nesse estudo experimental, feito por (AMIROV et al., 2018), da interação entre cátions metálicos e o GO.

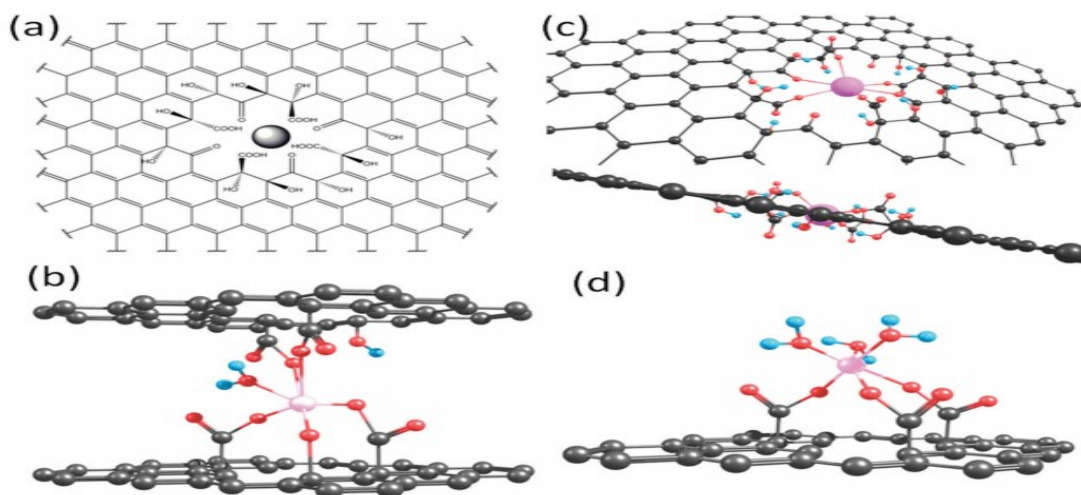


Figura 10. Representação esquemática dos sítios onde ocorre a ligação. (a): Estrutura química de “piscina de grupos oxigenados”, que criam uma vacância na estrutura. (b),(c) e (d): Possíveis estruturas, obtidas experimentalmente, da absorção de manganês em uma única folha de óxido de grafeno e uma estrutura com duas folhas de óxido de grafeno. Cinza: carbono, vermelho: oxigênio, azul: hidrogênio, rosa: manganês (AMIROV et al., 2018).

Também há estudos focados em entender a adsorção de metais alcalinos, tais como lítio, sódio e potássio, em nanoporos do grafeno com a presença de oxigênio, para estudar a relação entre o tamanho do poro, a adsorção desses metais e a aplicabilidade desse material como membrana para filtrar esses íons (HEATH; KURODA, 2018).

METODOLOGIA

Teoria do funcional densidade (DFT)

A química computacional parte da premissa que para todo sistemas composto de núcleo e elétrons, como por exemplo, átomos, moléculas e sólidos cristalinos, podem ser descritos, e compreendidos, através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo (DRONSKOWSKI, 2007; SCHRÖDINGER, 1926).

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Considerando que o operador Hamiltoniano, \hat{H} , é a soma das energia potencial e cinética, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer que assume que o movimento nuclear é muito mais lento que o eletrônico, e desconsiderando os efeitos relativísticos, o hamiltoniano eletrônico em unidades atômicas pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}, \quad (2)$$

em que i e j representam os elétrons; A e B representam os núcleos atômicos; r as coordenadas do elétron, R as coordenadas do núcleo atômico. O primeiro termo da equação é o operador da energia cinética, o segundo termo é o potencial de atração núcleo-elétron (potencial externo), o terceiro termo é o operador de repulsão elétron-elétron, o quarto termo é a energia de repulsão entre os núcleos atômicos (MORGON; COUTINHO, 2007).

A densidade eletrônica do elétron 1 em um campo médio gerado pelos demais elétrons, é definida pela seguinte equação (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$\rho(r) = \int \dots = \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (3)$$

A energia total do sistema é obtida através da seguinte integral:

$$E_o = \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (4)$$

O potencial gerado pelos núcleos pode ser separado do Hamiltoniano e a expressão da energia é escrita como (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2007):

$$E_o = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \quad (5)$$

Para utilizar a densidade eletrônica como forma de obter as propriedades do sistema, Hohenberg-Kohn(HK) estabeleceram dois teoremas, o primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica determina o potencial externo, que é o número de elétrons, portanto define também o Hamiltoniano do sistema e que a energia é função da densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2007) :

$$E = E_v[\rho] \quad (6)$$

Na equação (6) o subíndice v indica a dependência da energia com o potencial externo (MORGON; COUTINHO, 2007).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, desde de que $\tilde{\rho} \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o$ (MORGON; COUTINHO, 2007).

$$E_o = E_v = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (7)$$

$F[\rho]$ é um funcional universal, composto pela soma do operador energia cinética e o operador repulsão elétron-elétron, se aplica a todos sistemas eletrônicos igualmente (MORGON; COUTINHO, 2007).

A densidade eletrônica do estado fundamental obedece o princípio estacionário, tal como definido na equação (7) (MORGON; COUTINHO, 2007).

$$\delta(E_v[\rho] - \mu[\int \rho(r)dr - N]) = 0 \quad (8)$$

O multiplicador de Lagrange, μ , é o potencial químico dos elétrons e mede a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio (MORGON; COUTINHO, 2007).

Kohn e Sham reescreveram a equação (5) para tornar explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definir uma nova função universal $G[\rho]$ (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho[r]v[r]dr, \text{ em que } G[\rho] = T_s[\rho] + E_{ex}[\rho] \text{ , (9)}$$

sendo que $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem, utiliza-se, então, um Hamiltoniano de um sistema de elétrons que não interagem que tenha um potencial local efetivo (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \text{ (10)}$$

Aproximando a função de onda ψ^{KS} por um produto anti-simétrico de N funções de ondas de um elétron, $\psi_i(r_i)$, a função de onda será representada pelo determinante de Slater, supondo que o sistema seja de camada fechada (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$\psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \dots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \dots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{pmatrix} \text{ (11)}$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \text{ (12)}$$

A partir da equação 11, que representa os orbitais de Kohn-Sham (KS), escolhe-se o potencial efetivo para que se estabeleça uma conexão entre o sistema hipotético e o sistema real, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual a densidade eletrônica fundamental (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \text{ (13)}$$

Calcula-se a energia cinética mediante um processo autoconsistente, sendo que o potencial efetivo é obtido através da minimização da equação (9), com a restrição de que as funções de onda de um elétron seja ortogonais (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007).

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{ex}(r), \quad (14)$$

$$\text{em que } v_{ex}(r) = \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (15)$$

As equações (12),(14) e (15) representam o esquema de Kohn-Sham autoconsistente e as suas soluções correspondem à resolução exata do problema variacional pela Teoria do Funcional Densidade (DFT) (DRONSKOWSKI, 2007).

Não há um funcional DFT universal, e, de acordo com as propriedades do sistema que se quer obter, escolhe-se um funcional adequado (MORGON; COUTINHO, 2007).

No caso do grafeno, utiliza-se o teorema de Bloch para aproveitar a simetria do sistema e tornar viável, o cálculo das propriedades de um sólido cristalino. No caso de um sólido cristalino não há variação translacional nas três direções, x, y e z, portanto, o teorema de Bloch generaliza a função de onda, já que a situação vai ser igual em cada célula unitária cristalográfica (BLOCH, 1929; DRONSKOWSKI, 2007).

Nesse trabalho, foi utilizado o programa VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996)e, com os funcionais DFT: PBE, *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com a aproximação GGA, *Generalized Gradient Approximation* (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), PBE com a correção D3-BJ (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011), optPBE-vdW (DION et al., 2004; KLIME; BOWLER; MICHAELIDES, 2011; KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2010) e optB86b-vdW (KLIMEŠ; BOWLER; MICHAELIDES, 2010; ROMÁN-PÉREZ; SOLER, 2009; THONHAUSER et al., 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi utilizado o programa VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), usando uma célula com 72 átomos de carbono, para se obter as estruturas dos óxidos do grafeno estudadas, que são: óxido de grafeno com o grupo funcional carbonila, com o grupo funcional álcool, com o grupo funcional ácido carboxílico e com o grupo funcional epóxido, que são mostradas nas figuras a seguir.

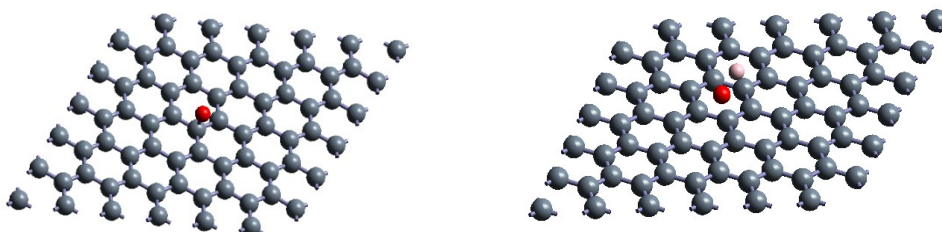


Figura 11. Representação das estruturas de óxido de grafeno utilizada nesse trabalho com os grupos funcionais: carbonila (esquerda) e álcool (direita).

Cinza: carbono, vermelho: oxigênio, rosa: hidrogênio.

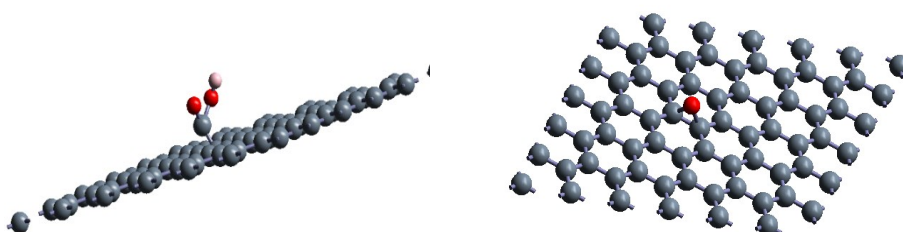


Figura 12. Representação das estruturas de óxido de grafeno utilizada nesse trabalho com o grupos funcionais: ácido carboxílico (esquerda) e epóxido (direita).

Para análise da interação entre os grupos funcionais oxigenado e o plano basal do grafeno foi definida uma energia de ligação:

$$E_i = E_{F+G} - E_F - E_{GP} \quad (16)$$

E_i = Energia de ligação entre o grafeno e o grupo funcional;

E_{F+GP} = Energia da folha de grafeno com o grupo funcional;

E_F = Energia de uma folha de grafeno;

E_{GP} = Energia do grupo funcional isolado;

Com o grupo funcional carbonila e álcool foi inicialmente otimizado a folha e o grupo funcional na direção do eixo coordenado z para avaliar a estabilidade desses grupos funcionais no plano basal do grafeno. Os resultados da energia e comprimento da ligação formada entre esses grupos funcionais e a folha de grafeno estão nas Figuras 13 e 14.

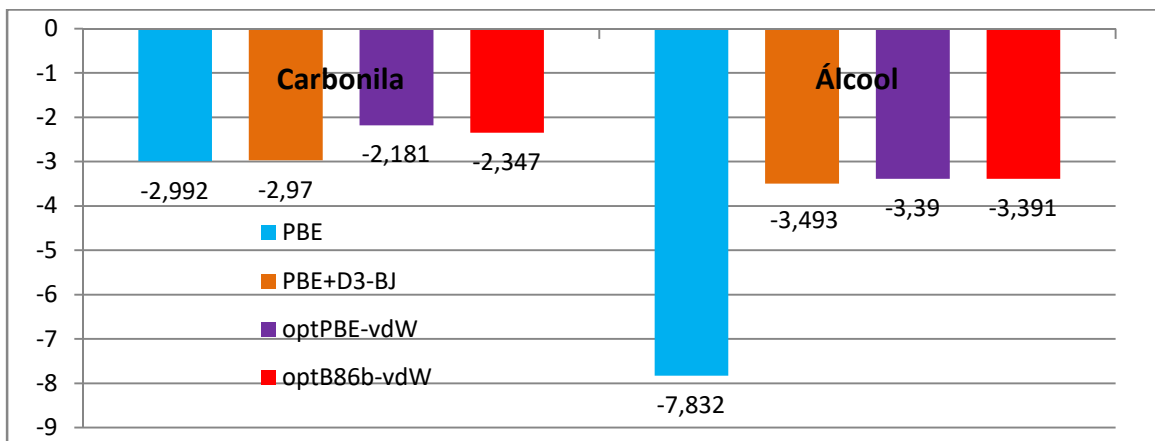


Figura 13. Energia de ligação, em eV, entre os grupos funcionais e a folha de grafeno, álcool e carbonila, para a formação do óxido de grafeno.

Os melhores resultados energéticos foram obtidos com o funcional PBE tanto para o óxido de grafeno com o grupo funcional carbonila quando para o óxido de grafeno com o grupo funcional álcool, sendo que com o álcool com o funcional PBE a energia foi significativamente mais negativa.

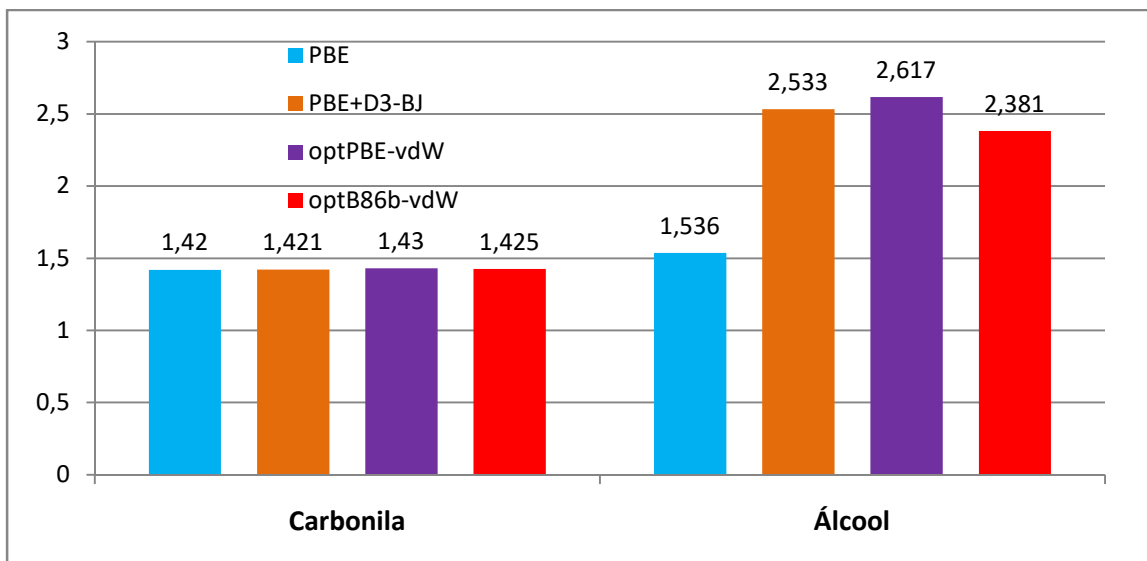


Figura 14. Distâncias entre o grupo funcional ao átomo de carbono da folha de grafeno mais próximo, em Å, entre os grupos funcionais, álcool e carbonila, e a folha de grafeno para a formação do óxido de grafeno.

Os melhores resultados para as distâncias também foram obtidos com o funcional PBE tanto para o óxido de grafeno com o grupo funcional carbonila quanto para o óxido de grafeno com o grupo funcional álcool, sendo que as estruturas otimizadas com cada funcional estão nas figuras a seguir.



Figura 15. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional álcool, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ.



Figura 16. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional álcool, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW.

O funcional PBE que obteve os menores valores energéticos e de distância entre o oxigênio e o plano basal do grafeno apresenta uma diferença estrutural em relação as outras estruturas que é a posição do hidrogênio. O funcional PBE forneceu, na qual a ligação OH formou um ângulo com o plano do grafeno, enquanto os outros funcionais posicionaram esta ligação em uma direção paralela ao plano da folha. Além disso, houve um rearranjo da folha, com o átomo de carbono ligado ao oxigênio, se deslocando do plano do grafeno.



Figura 17. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional carbonila, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ.



Figura 18. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional carbonila, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW.

Observando as estruturas otimizadas com carbonila vemos que há um deslocamento da folha em direção ao grupo funcional, porém esse efeito é localizado apenas na região em torno do oxigênio, sendo que os outros átomos de carbono permanecem no mesmo plano, o que está de acordo com a estrutura planar do grafeno.

Com o grupo funcional ácido carboxílico também foi otimizado a folha e o grupo funcional apenas na direção do eixo coordenado z para ver se aconteceria a adsorção do grupo funcional no plano basal do grafeno ou a dissociação, os resultados obtidos estão na Tabela 3.

Tabela 3. Distâncias entre a folha e o grupos funcional (Å), distância carbono-oxigênio (Å) , distância oxigênio-hidrogênio (Å) e energia de interação (eV) obtidas com a otimização da estrutura do óxido de grafeno com o grupo funcional ácido carboxílico.

Funcional utilizado	Distância entre a folha e o grupo funcional (Å)	Distância entre C-O (carbono do ácido carboxílico) (Å)	Distância O-H (Å)	Energia de ligação (eV)
PBE	1,765721	2,880401	2,498933	6,78098
D3-BJ	1,926219	1,166377	1,217175	-2,21168
optPBE-vdW	1,792437	2,882464	2,495175	6,514549
optB86b-vdW	2,360070	1,146514	1,216895	-4,37655

Observando apenas os valores das distâncias e energias de interação chegaria a conclusão que houve a adsorção do ácido carboxílico no plano basal do grafeno com os funcionais D3-BJ e optB86b-vdW por causa da energia de ligação negativa e da distância entre a folha e o grupo funcional, porém analisando as estruturas otimizadas, que estão nas Figuras 19 e 20, chega-se a outro resultado.

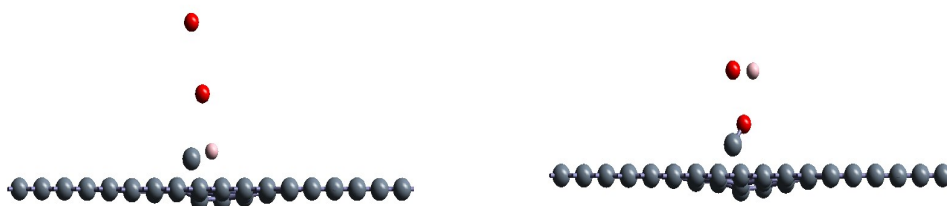


Figura 19. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional ácido carboxílico, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ.

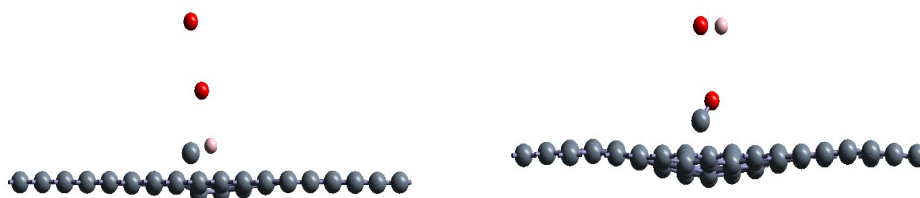


Figura 20. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional ácido carboxílico, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW.

Com todos os funcionais ocorreu a quebra do grupo funcional ácido carboxílico, sendo que os funcionais PBE e optPBE-vdW os oxigênios do ácido carboxílico se afastaram significativamente do carbono e o do hidrogênio do ácido carboxílico.

Para o oxigênio, foi feito um estudo de qual posição era mais favorável para a ligação, se era fazer uma ligação dupla com um carbono apenas (carbonila) ou fazer

duas ligações simples com dois carbono (epóxido) , portanto , otimizou apenas o oxigênio na direção do eixo coordenado x, usando três geometrias da configuração que estão na figura 21.

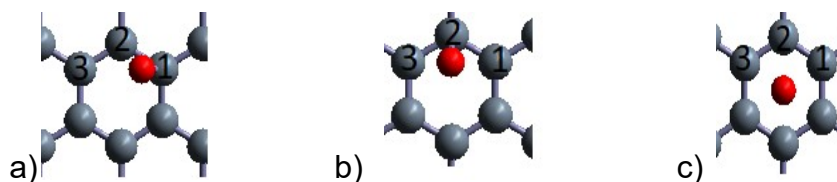


Figura 21. Representação das estruturas utilizadas no estudo de qual posição é mais estável para o oxigênio. (a): Geometria da configuração um. (b): Geometria da configuração dois. (c): Geometria da configuração três.

Para as três estruturas foram obtidas as distâncias entre o oxigênio e os carbonos demarcados e as energias de interação, os resultados estão nas tabelas 4, para a geometria da configuração 1, 5, para a geometria da configuração 2 , e 6, para a geometria da configuração 3 , e as estruturas otimizadas estão nas figuras a seguir.

Tabela 4. Distâncias do oxigênio dos carbonos que estão ao seu redor, em Å, e energia de ligação, em eV .

Funcional Utilizado	Distância Carbono (1) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (2) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (3) – Oxigênio (Å)	Energia de ligação (eV)
PBE	2,281076	1,578184	1,339560	-1,76101
D3-BJ	1,475649	1,476111	2,048577	-1,74605
optPBE-vdW	1,475881	1,475994	2,048241	-0,79036
optB86b-vdW	1,475999	1,475935	2,048071	-1,13306



Figura 22. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional epóxido, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ para a geometria da configuração 1.

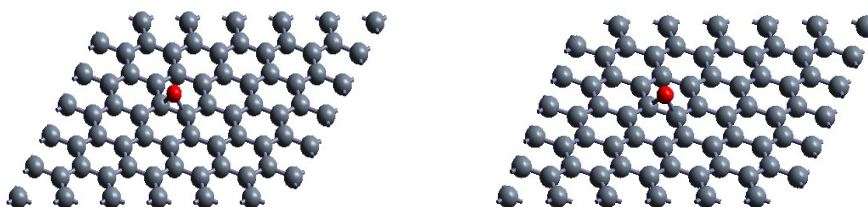


Figura 23. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional epóxido, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW para a geometria da configuração 1.

Observando as energias de ligação, a distância entre o oxigênio e o plano basal do grafeno e as estruturas otimizadas percebe-se que apenas com o funcional PBE o epóxido formado não foi tão simétrico quanto os outros funcionais, no qual percebe-se que o oxigênio fica mais próximo do carbono 3.

Tabela 5. Distâncias do oxigênio dos carbonos que estão ao seu redor, em Å, e energia de interação, em eV.

Funcional Utilizado	Distância Carbono (1) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (2) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (3) – Oxigênio (Å)	Energia de ligação (eV)
PBE	1,737416	1,417891	1,737416	-0,63677
D3-BJ	1,737416	1,417891	1,737416	-0,5874
optPBE-vdW	1,737416	1,417891	1,737416	0,335085
optB86b-vdW	1,737416	1,417891	1,737416	-0,00196

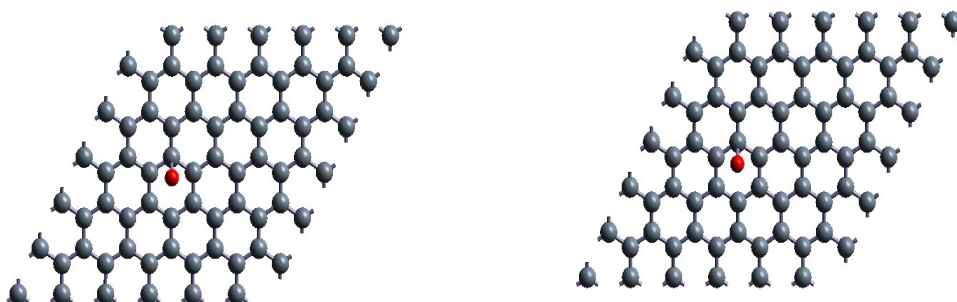


Figura 24. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional carbonila, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ para a geometria da configuração 2.

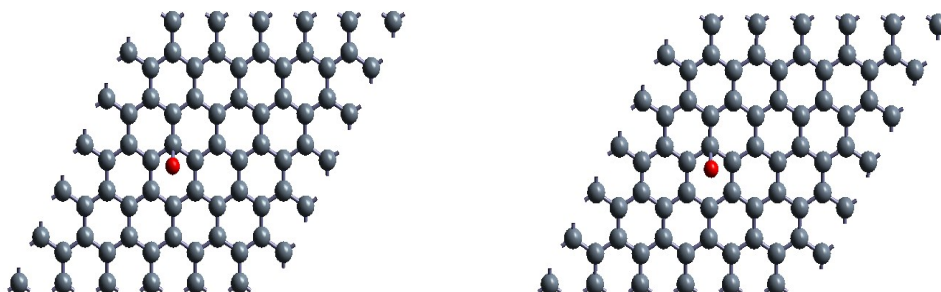


Figura 25. Representação das estruturas otimizadas com o grupo funcional carbonila, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW para a geometria da configuração 2.

Com essa geometria da configuração, o oxigênio não se moveu pelo plano basal do grafeno e permaneceu no centro do triângulo, comparando as energia de ligação com a primeira geometria na qual se forma o epóxido, vemos que a formação do epóxido é mais estável que a formação da carbonila.

Tabela 6. Distâncias do oxigênio dos carbonos que estão ao seu redor, em Å, e energia de ligação, em eV.

Funcional Utilizado	Distância Carbono (1) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (2) – Oxigênio (Å)	Distância Carbono (3) – Oxigênio (Å)	Energia de ligação (eV)
PBE	1,876889	1,876890	1,876890	1,713524
D3-BJ	1,876889	1,876890	1,876890	1,813395
optPBE-vdW	1,876889	1,876890	1,876890	2,61426
optB86b-vdW	1,876889	1,876890	1,876890	2,298485

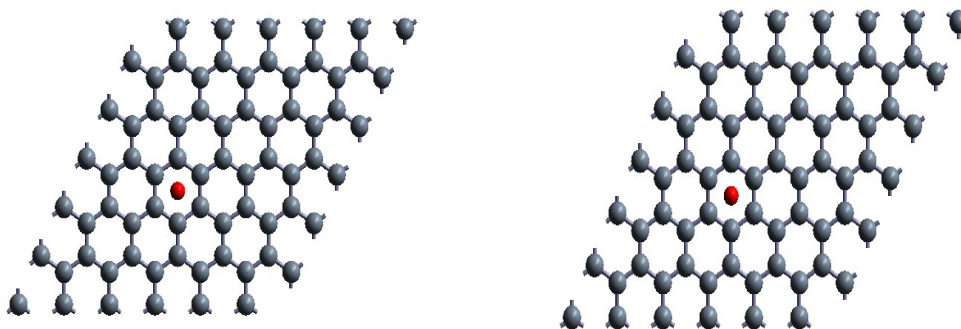


Figura 26. Representação das estruturas otimizadas com oxigênio, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional PBE e na direita com o funcional D3-BJ para a geometria da configuração 3.

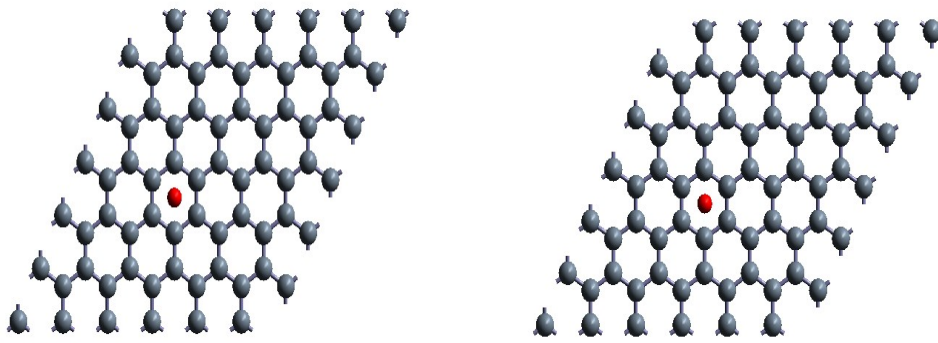


Figura 27. Representação das estruturas otimizadas com o oxigênio, sendo que na esquerda está a estrutura otimizada com o funcional optPBE-vdW e na direita com o funcional optB86b-vdW para a geometria da configuração 3.

Comparando as energias de ligação com as geometrias, conclui-se que é mais estável a formação de epóxido do que a formação da carbonila, o que está de acordo com os dados experimentais.

Os melhores resultados foram obtidos com os funcionais PBE e PBE+D3-BJ e a ligação do OH é mais efetiva com o plano basal do grafeno do que a ligação com O, tanto na forma de carbonila ou epóxido, as quais foram apresentadas nesse trabalho. O grupo funcional ácido carboxílico não se mantém ligado no meio da folha de grafeno.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudou-se a ligação química de grupos funcionais oxigenados, a saber: carbonila, álcool, ácido carboxílico e epóxido em uma folha de grafeno, já que essas ligações são importantes para a caracterização do óxido de grafeno, a interação entre cátions metálicos e o óxido de grafeno e para aplicação na técnica de auto-montagem no óxido de grafeno ((UNB), 2017).

Para todos os grupos funcionais oxigenados analisados os melhores resultados foram obtidos com os funcionais PBE e PBE com a correção D3-BJ. Isso demonstra que as correções para as interações de van der Waals incluídas não surtiu efeito significativos na descrição da formação dos óxidos de grafeno estudados, apesar das forças de van der Waals serem as principais quando se trata da interação entre duas folhas de grafeno ou entre grafeno e outras espécies químicas.

Considerando os aspectos energéticos da ligação entre os grupos funcionais e a folha de grafeno, obsevou-se que o epóxido é a função orgânica mais estável a ser formada. O grupo funcional álcool também se mostrou estável e concorrente ao epóxido, com uma preferência energética por este último, quando da oxidação da folha de grafeno. A carbonila se apresentou como o grupo menos estável a ser formado na superfície do grafeno.

Com o grupo funcional ácido carboxílico, não foram obtidas estruturas estáveis, ocorrendo, em todos os cálculos realizados a destruição do grupo funcional orgânico. Assim, a presença do ácido carboxílico no meio da folha de grafeno não é estável.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos são preliminares dado que a otimização das estruturas ocorreu na direção do eixo coordenado z. Assim, como perspectiva futura, todas estas estruturas serão otimizadas em todas as direções. As informações eletrônicas serão avaliadas com base nas densidades de estados, cargas sobre os átomos e densidade de cargas.

REFERÊNCIAS

(UNB), Oliveira, N. **Deposição de filmes de óxido de grafeno mediada por íons de metais de transição.**

AMIROV, R. R. et al. Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 4, p. 2320–2329, 2018.

BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgitter. **Zeitschrift für Physik**, 1929.

CHAN, K. T.; NEATON, J. B.; COHEN, M. L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 23, p. 1–12, 2008.

CHEN, X.; CHEN, S.; WANG, J. Screening of catalytic oxygen reduction reaction activity of metal-doped graphene by density functional theory. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 291–295, 2016.

DAI, J.; YUAN, J. Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: Atomic, electronic, and magnetic properties. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2010.

DAI, J.; YUAN, J.; GIANNOZZI, P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. **Applied Physics Letters**, 2009.

DION, M. et al. Van der Waals density functional for general geometries. **Physical Review Letters**, 2004.

DOBROTA, A.; PASTI, I. A Review of Theoretical Studies on Functionalized Graphene for Electrochemical Energy Conversion and Storage Applications. **Current Physical Chemistry**, 2016.

DOBROTA, A. S.; PAŠTI, I. A.; SKORODUMOVA, N. V. Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries - a DFT point of view. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1092–1099, 2015.

DRONSKOWSKI, R. **Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others.**

FAN, X.; ZHENG, W. T.; KUO, J. Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene. 2012.

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

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.

GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der Waals interactions in nanostructured materials. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–6, 2013.

GOERBIG, J.-N. F.; OLIVER, M. Introduction to the Physical Properties of Graphene. In: **Lecture Notes**. [s.l.: s.n.].

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, 2011.

HEATH, J. J.; KURODA, M. A. First principles studies of the interactions between alkali metal elements and oxygen-passivated nanopores in graphene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 40, p. 25822–25828, 2018.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. The Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, 1964.

HOU, X. et al. Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene nanoribbons: A density functional theory study. **Chemical Physics Letters**, 2016.

KAUKONEN, M. et al. Doped graphene as a material for oxygen reduction reaction in hydrogen fuel cells: A computational study. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 159–165, 2013.

KLIME, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der Waals density functionals applied to solids. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2011.

KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. **Journal of Physics Condensed Matter**, 2010.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, 1965.

KOKALJ, A. XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176–179, 1999.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 1996.

KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, 2012.

LEE, J. H. et al. Adsorption mechanisms of lithium oxides (Li_xO₂) on a graphene-based electrode: A density functional theory approach. **Applied Surface Science**, v. 351, n. 2, p. 193–202, 2015.

LIM, D.-H.; WILCOX, J. DFT-Based Study on Oxygen Adsorption on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, 2011.

LIM, D. H.; WILCOX, J. Mechanisms of the oxygen reduction reaction on defective graphene-supported Pt nanoparticles from first-principles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 5, p. 3653–3660, 2012.

MAKAREMI, M.; MORTAZAVI, B.; SINGH, C. V. Carbon ene-yne graphyne monolayer as an outstanding anode material for Li/Na ion batteries. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 115–121, 2018.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [s.l.: s.n.].

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 1996.

QU, L. et al. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free-Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1321–1326, 2010.

RÊGO, C. R. C. et al. Comparative study of van der Waals corrections to the bulk properties of graphite. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 41, 2015.

ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M. Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, 2009.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, 1926.

THONHAUSER, T. et al. Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2007.

VESSALLI, B. A. et al. ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 996–1003, 2017.

WANG, S. et al. BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2012.

WANG, X. et al. First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 18, 2009.

WANG, Z.; SELBACH, S. M.; GRANDE, T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 4069–4079, 2014.

YAN, H. J. et al. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 10, 2012.

YU, L. et al. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene : A density functional theory study. v. 282, p. 183–190, 2011.

ZHANG, L. et al. Catalytic mechanisms of sulfur-doped graphene as efficient oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, 2014.

ZHANG, L.; XIA, Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 22, p. 11170–11176, 2011.

ANEXOS

Materiais baseados em grafeno	Tipo de defeito	Propriedade da ORR investigada	Aproximação teórica	Funcional/ Aproximação	Programa/ Pacote utilizado	Tamanho de célula utilizada	Referência
Grafeno dopado	B, N, Al, S	Adsorção de O ₂	DFT	GGA/PBE	Quantum ESPRESSO	4x4, 6x6	(DAI; YUAN; GIANNOZZI, 2009)
Grafeno dopado	B,N,Al,Si, P,Cr,Mn	Adsorção de O ₂	DFT+MD	GGA/PBE	Quantum ESPRESSO	6x6	(DAI; YUAN, 2010)
Grafeno dopado	N grafite	Mecanismo, Barreira, Estabilização através da água, Cobertura de superfície	DFT+MD	GGA/PBE	VASP	6x6, 12x12	(HOU et al., 2016)
Nanosheet de grafeno saturada com Hidrogênios	Piridinico e pirólico grafeno dopado com N	Mecanismo, análise dos orbitais HOMO e LUMO	DFT	B3LYP híbrido	Gaussian	C ₄₅ NH ₂₀ , C ₄₅ NH ₁₈	(LIM; WILCOX, 2011)
Nanosheet de grafeno saturada com Hidrogênios	Grafeno dopado com N e B	Análise dos orbitais HOMO e LUMO, spin e densidade de carga	DFT	B3LYP híbrido	Gaussian	B ₇ C ₈₇ N ₆ H ₂₆ B ₁₂ C ₇₇ N ₁₁ H ₂₆ B ₃₈ C ₂₈ N ₃₄ H ₂₆	(WANG et al., 2012)
Nanosheet de grafeno saturada com Hidrogênios	Grafeno dopado com S	Mecanismo e Barreira	DFT	B3LYP híbrido	Gaussian	C ₁₀₀ H ₂₆ S C ₉₉ H ₂₂ S C ₉₉ H ₂₅ SO ₂	(ZHANG et al., 2014)
Nanosheet de grafeno	Al, Si, Mn, Fe, Co,	Mecanismo	DFT	B3LYP	Gaussian	DMol ³	(CHEN; CHEN;

saturada com Hidrogênios	Ni, Pd, Ag, Pt, Au e defeitos na estrutura						WANG, 2016)
Grafeno com defeitos com suporte de nano partículas	Mono vacância + P ₁₃ nano partícula	Adsorção de O ₂	DFT	GGA/PBE	VASP	Ortorrômica 19.74x17.10x 32.01 Å	(LIM; WILCOX, 2011)
Grafeno com defeitos com suporte de nano partículas	Mono vacância + P ₁₃ nano partícula	Mecanismo e Barreira	DFT	GGA/PBE	VASP	Ortorrômica 19.74x17.10x 32.01 Å	(LIM; WILCOX, 2012)

Tabela 7. Revisão dos sistemas investigados, detalhes computacionais e resultados dos estudos teóricos de materiais baseados em grafeno para aplicação na catálise de redução do oxigênio para FCs (DOBROTA; PASTI, 2016).