



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

David Neil Sanchez Nogueira Junior

ADSORÇÃO DE METAIS ALCALINOS
NA SUPERFÍCIE DO
GRAFENO

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

Brasília – DF

12/2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

David Neil Sanchez Nogueira Junior

ADSORÇÃO DE METAIS ALCALINOS
NA SUPERFÍCIE DO
GRAFENO

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

Orientador(a): José Roberto Santos Politi
12/2019

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer todas as pessoas que participaram diretamente ou indiretamente a realização desse trabalho.

Principalmente ao meu pai, que me orienta ao longo da minha vida, me apóia nas adversidades, me desafia pelo conhecimento e participa do desenvolvimento da maioria das minhas idéias. Assim como ele, minha mãezinha, que me orienta com sua experiência e deixa minha vida mais clara na hora da escuridão.

Agradeço de forma mais sincera ao meu mentor e professor Dr. José Roberto POLITI, por me orientar e me mostrar o caminho árduo do conhecimento e da perseverança. Da mesma forma, agradeço aos meus professores e avaliadores da banca de avaliação, Dr. Davi Alexandro Cardoso Ferreira e Dr. Fernando de Magalhães Coutinho Vieira.

O conhecimento adquirido nunca será esquecido e aproveitarei por sempre fazer pesquisa e ajudar a ciência de modo geral. A química representa a matéria que eu mais me enquadro. Ela me trouxe muito conhecimentos pertinentes, que eu pretendo transmitir quando será minha vez.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	8
2.	Revisão Bibliográfica.....	11
3.	Metodologia.....	17
4.	Resultados e discussão	20
5.	Conclusão	27
6.	Bibliografia.....	28

RESUMO

Esse trabalho apresenta análises das interações entre uma folha de grafeno e metais alcalinos, o lítio, o sódio e o potássio. Para isso, será realizado um cálculo de densidade energético de maneira teórica por DFT (Density Functional Theory - Teoria do funcional de densidade), pelo pacote VASP (VIENA *Ab initio* Simulation Package – Pacote de Simulação VIENA *Ab initio*). Foi explorada a adsorção física de átomos metálicos, Li, Na e K pelo grafeno. Foi enfatizado o estudo relativo às distâncias entre a folha e o metal, assim como a energia de interação correspondente a energia de adsorção. Dessa forma, será apresentada uma análise de artigos a respeito da eficiência da adsorção de metais alcalinos em folha de grafeno como intuito de comparar e suportar os resultados obtidos nesse trabalho.

Palavras-chaves: grafeno, adsorção, metais alcalinos, cálculo de DFT.

ÍNDICE DAS SIGLAS

Å – Ângstrom (unidade de medida equivalente a 10^{-10} m)

CVD – Deposição em vapor química (*Chemical Vapour Deposition*)

DFT – Teoria de Densidade Funcional;

eV – unidade de elétron Volt;

Gr – folha de grafeno;

GrK – folha de grafeno com adsorção de átomo de potássio;

GrLi – folha de grafeno com adsorção de átomo de lítio;

GrM – interação de grafeno com o átomo metálico;

GrM-Carbono – Posição do átomo metálico com a folha de grafeno em cima do carbono;

GrM-Centro – Posição do átomo metálico com a folha de grafeno em cima do centro da célula de Brillouin;

GrM-Ligação – Posição do átomo metálico com a folha de grafeno em cima da ligação C–C;

GrNa – folha de grafeno com adsorção de átomo de sódio;

p-grafeno – pristine-grafeno;

PAW – Package Augmented Wave

VASP – VIENA *Ab initio Simulation Package*.

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é alvo de muita pesquisa desde 2004, pois ele possui muitas propriedades interessantes. A fascinação no que desrespeito esse material pode abrir uma nova porta sobre as novas tecnologias e demonstra a importância de uma análise aprofundada.

Há mais de oitenta e cinco anos, em 1935, Landau e Peierls explicaram que um cristal em duas dimensões é termodinamicamente instável. Isso é devido ao ponto de fusão de estruturas finas que diminui rapidamente e altera a estrutura em pequenos agrupamentos. (1)

A primeira observação do grafeno data de 1962, quando um grupo de pesquisadores analisou o grafite lamelar. Mas o isolamento desse material se tornou impossível visto a espessura incrivelmente fina(2). A formulação de um problema na pesquisa científica traduz um desafio para procurar uma comprovação da existência do material encontrado de forma teórica. Para a química, também representa uma tentativa de encontrar novos métodos mais eficientes com esse objetivo.

Após mais de quarenta anos, em 2004, dois físicos descobriram uma maneira de extrair o grafeno em folhas finas. O grafeno é um alótropo do grafite e dos fulerenos em geral, apesar dele se apresentar em duas dimensões, ao contrário de outros materiais. Ele se apresenta em células hexagonais como uma colméia. As propriedades desse material bidimensional renderam o prêmio Nobel de Física de 2010 a Andre Gleim e a Kostantin Novoselov, ambos da Universidade de Manchester, que o isolaram. (3)

Muitos outros cientistas se lançaram na exploração desse novo material bidimensional, com a esperança de encontrar funcionalidade para o mundo moderno. Foram percebidas várias propriedades interessantes como, por exemplo: a resistência mecânica, a condutividade eletrônica extraordinária, assim como resistência térmica(3)(4). Os atributos do grafeno fazem dele um material multifuncional pelo fato de agir como um material eletromagnético, como isolante, resistente, e ser uma molécula biocompatível.

Isso implica que as cargas podem transitar facilmente de um átomo a outro, e também que as fortes ligações interatômicas impedem as flutuações térmicas. Ele se anunciou um material extremamente promissor pelas suas propriedades físicas e químicas. Por isso, ele é pesquisado em algumas grandes áreas do conhecimento como química, física e biologia, com

relevância em novas tecnologias como a medicina e a farmácia. Assim, podemos abrir um leque imenso de possibilidades em torno da nanotecnologia (5). O grafeno é um material condutor que pode ser facilmente manipulado para criação de produtos eletrônicos como capacitores ou captadores fotovoltaicos ou para os televisores. Ele é um material de baixo custo (proporcionalmente a outros materiais de mesmas características), resistente, muito flexível, extremamente fino, ao ponto de ser transparente, porém, por enquanto, o seu custo de fabricação em larga escala ainda é muito elevado. Por ser um material biocompatível com as células e os organismos, além de ser um bom condutor, ele poderá atuar também em conjunto com células nervosas em geral e com os neurônios em particular. Ele é resistente a soluções iônicas como as que são presentes no corpo ou em solução aquosa. É quase 100 vezes mais resistente que o aço e é magnético entre outras propriedades que poderão ser descobertas ainda.

Os átomos de carbono se espalham pela mesma estrutura em geometria de carbono sp^2 , onde cada átomo de carbono, de valência $2s^2 2p^2$, se liga a outros três. Os orbitais p_z não hibridizados formam ligações π deslocalizadas que apontam para fora do plano (Oxy). As análises do grafeno mostram propriedades muito peculiares e interessantes.

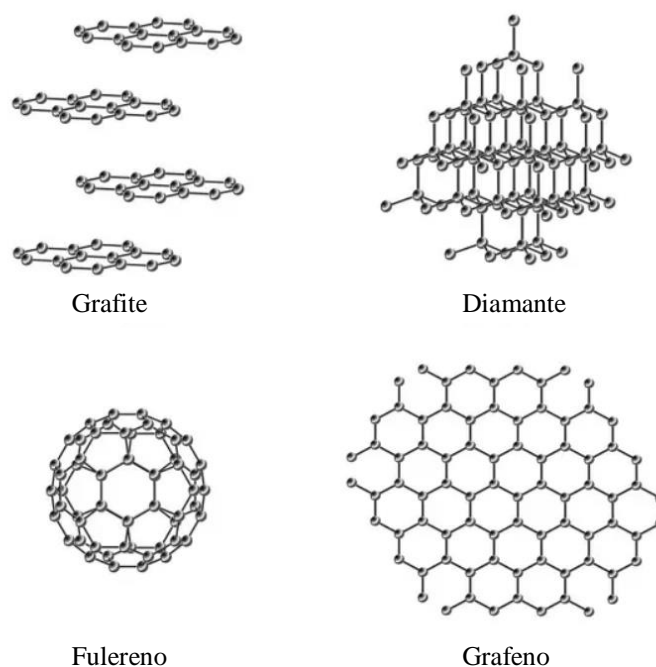


Figura 1 - Visualização de conformação de estruturas formadas por átomo de carbono.

O objetivo desse trabalho é o de analisar a adsorção de átomos de metais alcalino específicos, o lítio, o sódio e o potássio, sobre uma folha em 2D de grafeno. Para isso é preciso recorrer ao método de DFT para criar interações com os átomos suscetíveis de ser adsorvidas pela folha de grafeno. A procura de energia mais baixa do sistema será relevante, pois ela expressará uma possibilidade de interação provável com a parte experimental. A comparação entre os três átomos será abordada na segunda parte desse trabalho.

A partir de cálculos computacionais, serão analisados os efeitos causados nas estruturas de bandas de energia da monocamada, e os princípios de como uma célula de grafeno interage e adsorva principalmente os metais alcalinos, como o Li, o Na, e o K. Para isso, é utilizado o método de DFT para calcular a interação de átomos desse grupo com as monocamadas. Como o objetivo desse trabalho é o de realizar uma expansão dos conhecimentos a respeito das propriedades de adsorção do grafeno graças à técnica baseada em DFT, foi conduzido um estudo sobre as pesquisas já realizadas nesse sentido. Bem como uma comparação entre os resultados encontrados em laboratório e os da literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carbono organizado firmemente em monocamadas de duas dimensões se torna um material com propriedades excepcionais na eletrodinâmica quântica, denominado grafeno (figura 2). A adsorção estável de alcalinos na superfície levará a transistores mais eficientes, pois esses metais se apresentam na interação como poços quânticos bidimensionais quase ideais que retêm os elétrons de valência (6).

Há várias técnicas de síntese do grafeno. Na esfoliação mecânica pratica-se o isolamento do grafeno a partir de grafite maciço com uma fita adesiva. As repetições dessa operação permitam a recuperação do grafeno em monocamada. Os pedaços presos na fita são identificados e analisados por microscopia atômica e microscopia ótica. Uma folha única de grafeno pode ser retirada de uma dentre tantas camadas que estão na fita (3). Não com a mesma técnica, mas com o mesmo objetivo, existe a esfoliação micro mecânica, que pode ser confeccionada por deposição química em fase Vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Essa técnica consiste em depositar grafite em uma placa de cobre, já que esse metal possui uma configuração estável. As ligações formadas com a placa de grafeno formado são fracas. Outra técnica muito interessante é o crescimento epitaxial em SiC (Carbeto de Silício), que consiste em colocar uma placa de SiC em um forno de altíssima temperatura com atmosfera de argônio para sublimar o silício e obter o carbono reorganizado em folhas (7).

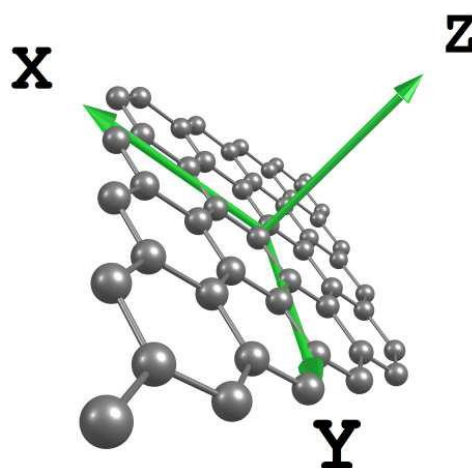


Figura 2 - Representação da folha de grafeno de maneira tridimensional, com os eixos (Oxyz). (8)

Em todos os casos estudados de adsorção de metais alcalinos por grafeno, o sítio de adsorção foi no centro de cada uma das células. Esse local representa o sítio de adsorção mais provável para os metais alcalinos.

Estruturalmente, o grafeno é um conjunto de átomos de carbono organizados de forma hexagonal, formando uma folha densa e organizada em supercélulas. Essa estrutura cristalina tem uma simetria rotacional de 60° . Assim pode ser construída a estrutura relacionando-se vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , a partir de um átomo de carbono com o átomo seguinte:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad (1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \quad (2)$$

A célula de Brillouin e os pontos equivalentes são apresentados na figura 3. (9)

Na placa de grafeno, cada átomo de carbono tem um orbital p vazio susceptível de receber um elétron. O grafeno adquire uma propriedade interessante, pois disponibiliza os orbitais vazios. O elétron não fica preso a um átomo somente podendo transitar pelos orbitais p_z dos átomos de carbono da superfície.

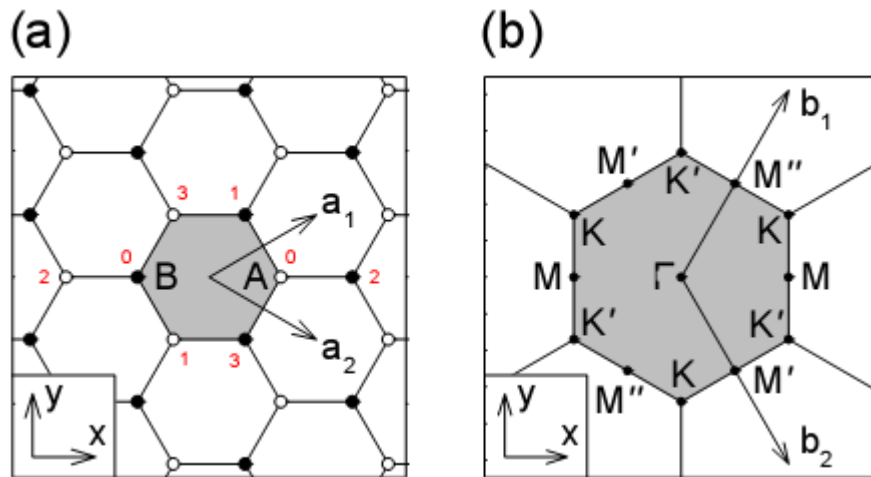


Figura 3 - Rede de grafeno com destaque na célula de Brillouin. (a) Os pontos brancos e pretos representam os átomos A e B. Os vetores da rede são a_1 e a_2 . (b) O pontos Γ , G, K, K', M, M' e M'', são os pontos de alta simetria. Os vetores da rede recíproca são b_1 e b_2 . (8)

O elétron terá um estado intermediário, uma transição rápida de energia entre o elétron livre e o elétron de um orbital, com força nuclear atuando nele. Ou seja, uma onda plana uniforme se deslocando na superfície da folha.

Por este motivo, o grafeno puro tem um caráter de semicondutor de banda de GAP de energia nulo. A dopagem do grafeno por átomos de metais de transição pode alterar esta característica. Os metais alcalinos fazem partes do grupo 1, família A, da tabela periódica e, apresentam eletro negatividade inferior ao carbono. Logo, eles tendem a doar seus elétrons, transferindo as cargas para a folha de grafeno. Isso permite que as bandas sejam deslocadas para cima da energia de Fermi, estruturando um sistema dopado com elétrons. Assim, o grafeno deixa de ser um semicondutor de GAP nulo para se tornar um material com as mesmas características de um metal.

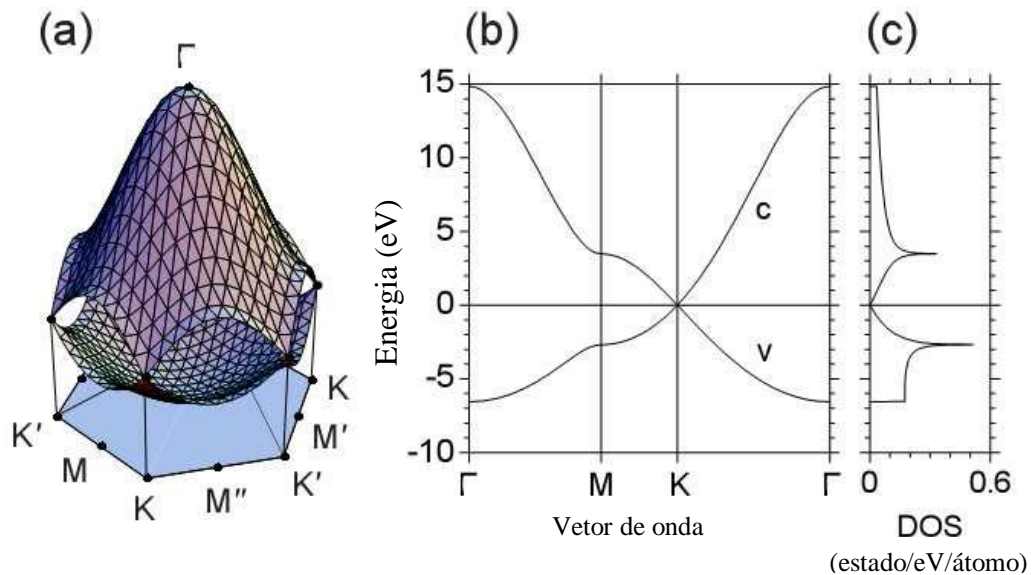


Figura 4 - Relação de dispersão eletrônica. (a) Dispersão de energia na zona de Brillouin; b) vetor de onda no plano Oxz ou Oyz; c) derivada da onda (10)

A seguir mostra-se a estrutura das bandas de energia ao longo da direção de simetria $\Gamma MK\Gamma$ do grafeno. Podemos evidenciar que a banda de valência e a banda de condução se tocam no ponto K (ponto de Dirac). (10)

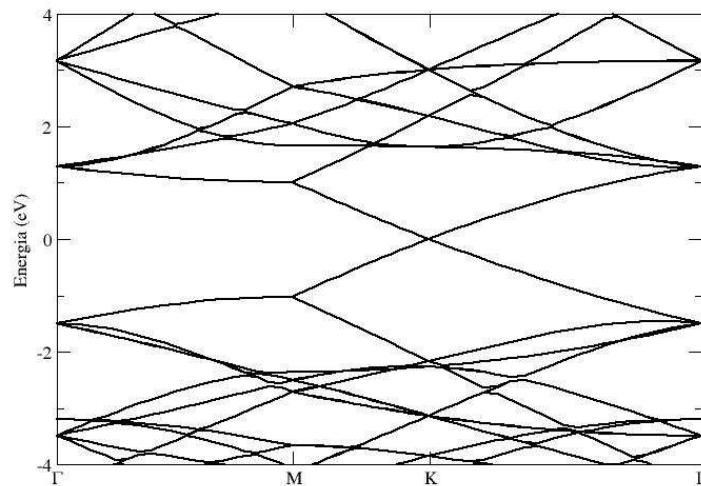


Figura 5 - Relação de dispersão dos elétrons na zona de Brillouin para uma folha de grafeno simples. (11)

A adsorção de K em uma folha de grafeno foi estudada e a energia de adsorção foi calculada, usando a aproximação computacional DFT baseada em orbitais localizados. O cálculo foi feito com ondas planas que não estão centradas nos átomos. Para analisar o comportamento de adsorção com metais desejados, admitiu-se que o sítio de adsorção mais apropriado seria o centro do hexágono. Todo átomo de carbono na superfície contribui para a interação com o adátomo. (10) (11)

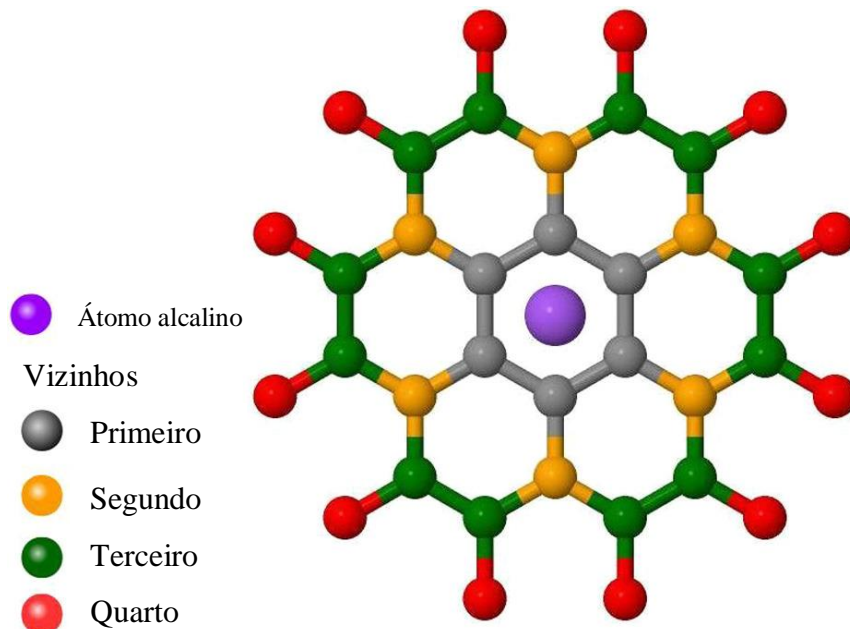


Figura 6 - Arranjo dos átomos de carbono em relação à energia de interação, onde a mesma cor significa uma interação igual em relação ao átomo adsorvido no centro da figura. (12)

Foi analisado o nível de energia para o potássio, K, e foram calculados os níveis de energia pelo parâmetro do Hamiltoniano, para a interação dos 6 aos 54 carbonos mais próximos. Foi percebido que após 36 átomos de carbono envolvidos, representados na figura 3, a energia não muda de maneira significativa. A relação de convergência de energia é a mesma para os adátomos de lítio e sódio, Li e Na. No entanto, vários estudos teóricos com análise de DFT confirmaram que os metais alcalinos Li, Na e K interagem fracamente com o grafeno puro, também chamado de pristine-grafeno (p-grafeno). (12) (13)

No entanto, vários estudos teóricos com análise de DFT confirmaram que os metais alcalinos Li, Na e K interagem fracamente com o grafeno puro, também chamado de pristine-grafeno (p-grafeno).

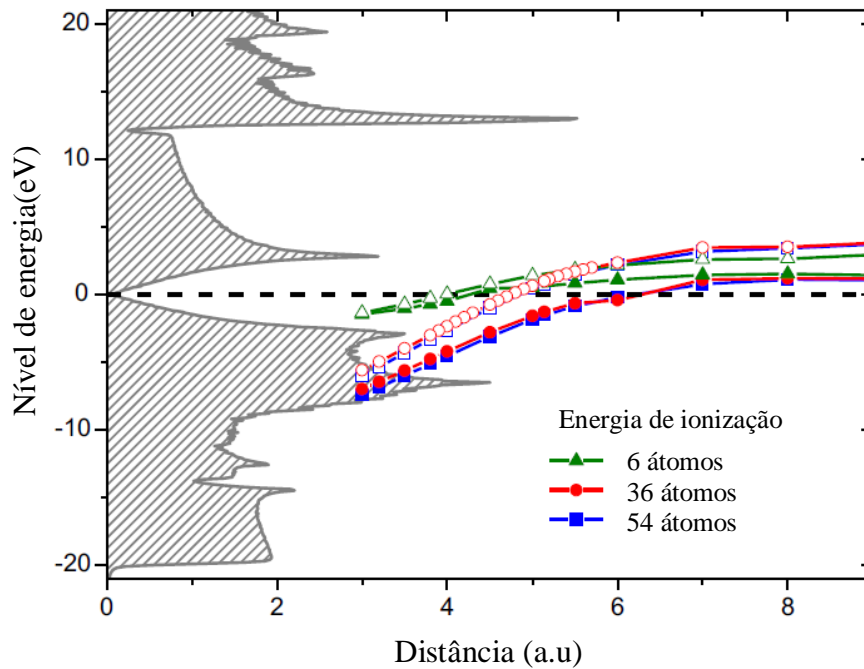


Figura 7 - Nível de energia do átomo K em função da distância da superfície e da quantidade de átomos de interação. São mostrado apenas o conjunto de 6 átomos, 36 átomos e 54 átomos. (14)

A quantificação da energia de adsorção é definida por E_{ads} na fórmula abaixo:

$$E_{ads} = E_{subs+M} - (E_{subs} + E_M) \quad (3)$$

na qual as energias totais de energia do substrato com o metal adsorvido na equação é representada por $E_{\text{subs}+\text{M}}$, a energia apenas do substrato é E_{subs} , e a energia do metal sozinho é E_{M} .

Tabela 1 - Energia de adsorção de metais alcalinos em p-grafeno. (15)

Metal adsorvido	Interação com p-grafeno (eV)	
	No artigo	Média
Li	-1,16	-1,096
Na	-0,49	-0,462
K	-0,90	-0,802

A força de interação dos metais com a folha p-grafeno aumenta na ordem $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$. Estes resultados foram obtidos e calculados na parte da célula. Esses valores indicam que a energia de adsorção é próxima da energia de ligação iônica. A energia obtida por Dobrota, A. S. é parecida com os níveis encontrados na literatura para o mesmo modelo (12). O modelo foi calculado a partir de uma super-célula ortorrômbica com 32 átomos de carbono. As dimensões da célula foram $9,88 \times 8,65 \times 16 \text{ \AA}$, que correspondem a uma estrutura 4×4 no plano Oxy.

O motivo provável pode ser explicado por que: o Li faz ligações covalentes com a cadeia de carbono; o K apresenta alta polarizabilidade; e por fim o Na faz interações predominantemente aniônicas.

3. METODOLOGIA

O método empregado nessa pesquisa foi a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que permite calcular propriedades geométricas, eletrônicas e magnéticas. O funcional escolhido foi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dentro da aproximação do gradiente generalizada (GGA) (14). Por esse método, analisamos a densidade eletrônica da camada de valência dos carbonos que formam a folha de grafeno, os quais interagem com os átomos de metal alcalino que é adsorvido.

Teoria do Funcional Densidade

A partir da resolução da equação de Schrödinger, é possível descrever um sistema composto de átomo, molécula, ou sólido cristalino independente do tempo. A química computacional se apóia nessa resolução para encontrar soluções de mínimos energéticos.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad (4)$$

Essa equação diferencial, relativa a função de onda Ψ , pode ser escrita a partir do Hamiltoniano, $\hat{H}(\Psi)$, que representa a energia cinética e a energia potencial do sistema, logo tem:

$$H(\Psi) = E(\Psi) \quad (5)$$

O método de DFT facilita assim significativamente a compreensão teórica dos processos de adsorção com o material. Apesar de não considerar as interações de Van der Waals, o DFT é suficientemente exato para o equilíbrio da estrutura complexa relacionando o grafeno com o adátomo.

Considerando que a aproximação de Born-Oppenheimer constitui a primeira etapa de simplificação da equação de Schrödinger, na qual o movimento dos elétrons distingue-se do

movimento do núcleo, o operador Hamiltoniano, \hat{H} , pode ser escrito para sistemas com n elétrons e m núcleos, dessa forma:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

Na equação, os termos i e j que denominam os elétrons, r_i e r_j são respectivamente as coordenadas dos elétrons i e j . A e B são núcleos de carbonos; os termos R_A e R_B são as coordenadas nucleares. Os dois primeiros termos representam os potenciais da energia cinética para n os elétrons e m os núcleos. O terceiro termo é o potencial energético de atração núcleo-elétron. Os dois últimos caracterizam o potencial de repulsão, nn a energia elétrons-elétrons mma energia núcleos-núcleo. (16)

Assim, a densidade eletrônica é explicada por dois teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro explica a densidade eletrônica externa, E_v , onde v é o potencial externo e pelo número de elétrons. Onde a energia é estritamente função de densidade eletrônica. O segundo teorema estabelece que a energia total seja sempre superior a energia do sistema. (16)

$$E = E_v[\rho] \quad (7)$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (8)$$

$$E_0 = E_v = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v(r) dr \quad (9)$$

em que $F[\rho]$ representa um funcional universal, calculado do operador de energia cinética e o operador de repulsão elétron-elétron.

A densidade eletrônica para o estado fundamental respeita o princípio estacionário, tal que:

$$\delta \left(E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right) = 0 \quad (10)$$

em que μ representa o multiplicador de Lagrange e exprime o potencial químico para os elétrons e mede a tendência do sistema em escapar do equilíbrio(14). A função de onda do sistema é escrita como um determinante de Slater e a equação para a energia orbital em termos da função densidade é:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right) \Psi_i^{KS} = \varepsilon_i \Psi_i^{KS} \quad (11)$$

em que Ψ_i^{KS} , representa a função de onda para os orbitais Kohn-Sham (KS).

A partir desse resultado é calculada a energia cinética mediante o processo auto consistente:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2 |\Psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad (12)$$

$$v_{ex}(r) = \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (13)$$

A resolução do sistema auto consistente fornece a solução do problema variacional pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (16).

Nesse trabalho foi utilizado método de DFT, conforme o programa de simulação utilizando VASP. Com o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof, em conjunto para aproximação Generalized Gradient Approximation (GGA), com a correção D3-BJ. Os funcionais optPBE-vdw e optB86b-vdW também foram utilizados para a comparação metodológica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas as otimizações das distâncias entre os átomos de carbonos da folha de grafeno, assim como as distâncias entre os metais utilizados e a folha. A energia de ligação foi determinada pela diferença entre as energias, em elétron volts (eV), de GrM com da folha de grafeno sozinha e a energia do átomo de metal isolado.

Foi também calculada a probabilidade do metal ser adsorvido em diferentes posições da folha, utilizando a distribuição de Boltzmann (equação 14). Essas posições escolhidas foram: em cima de um carbono, em cima de uma ligação entre dois carbonos e no meio de hexágono de carbono.

Aqui foi utilizado o modelo periódico, ilustrado na figura 9, para evitar os efeitos de borda.

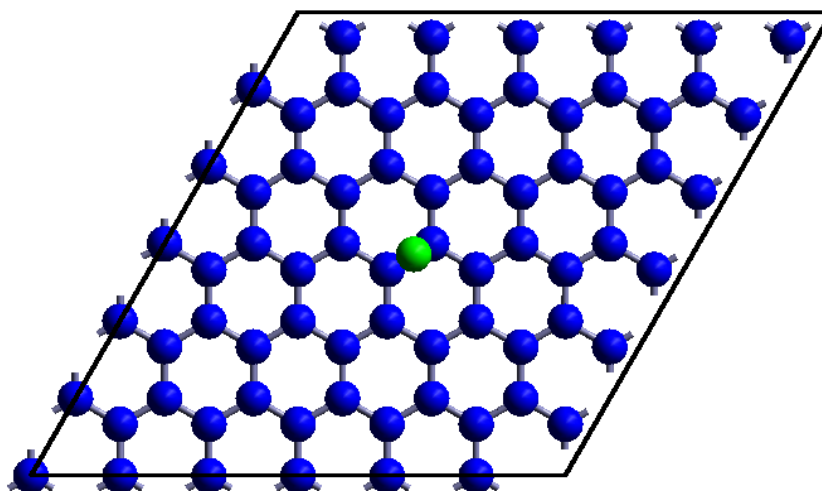


Figura 8 - Célula unitária de grafeno

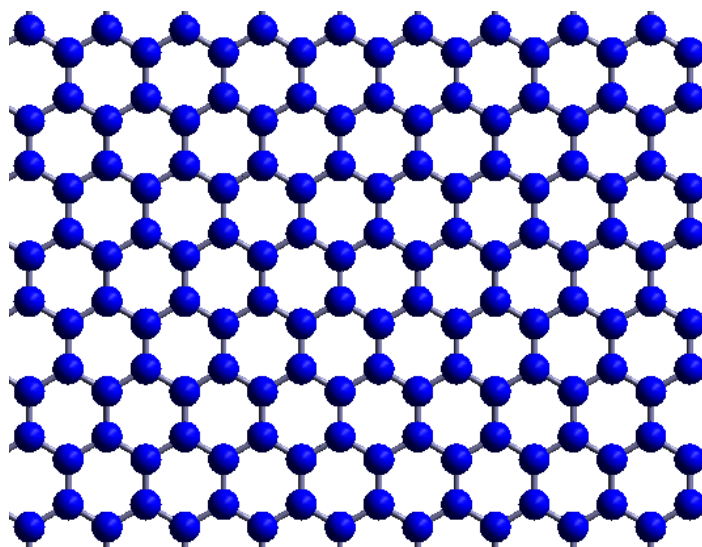


Figura 9 – Modelo da folha de grafeno.

O número de pontos k em todos os cálculos foi de $6 \times 6 \times 1$, representando 72 átomos de carbono. Dessa forma foi utilizada uma caixa Oxyz de dimensão mostrada pela tabela 2. O tamanho dessa foi calculado com relação aos ângulos de 60° do hexágono representando a rede de carbono.

Tabela 2 - Dimensões da caixa no plano cartesiano. Tamanho relativo às distâncias de ligações entre carbono (em Å)

Planos	x	y	z
Orientado em x	14,757	0,0000	0,0000
Orientado em y	7,3785	12,780	0,0000
Orientado em z	0,0000	0,0000	10,000

Os resultados adquiridos através da simulação com VASP determinaram tanto a distância ideal entre os átomos de carbono no plano Oxy, quanto a distância entre o metal e folha de grafeno, e a energia do sistema todo.

A forma de encontrar as distâncias foi de verificar as coordenadas para cada sistema, visto que a folha está distribuída no plano Oxy, na origem, e que o metal se desloca apenas no eixo Oz. A distância entre os átomos metálicos estudados e a folha de grafeno estão expressos na tabela 3.

Tabela 3 - Distância do heteroátomo com a superfície de grafeno (Å) em relação com os valores encontrados no artigo (15). Isso para 3 posições distintas: a) Em cima de um átomo de carbono; b) Em cima do centro do hexágono composto de seis carbonos equidistantes; c) Em cima de uma ligação carbono-carbono.

Átomo	Condições	Distância (Å)	Distância comparativa (Å)
Li	a) GrLi-Carbono	2,014	1,88
	b) GrLi-Centro	1,724	1,68
	c) GrLi-Ligação	1,986	1,90
Na	a) GrNa-Carbono	2,388	2,40
	b) GrNa-Centro	2,219	2,18
	c) GrNa-Ligação	2,372	2,44
K	a) GrK-Carbono	2,798	2,68
	b) GrK-Centro	2,694	2,57
	c) GrK-Ligação	2,789	2,66

Assim pode-se constatar que a distância aumenta conforme o raio atômico do metal alcalino, em que o tamanho dos raios atômicos são $Li < Na < K$. Da mesma maneira, é possível perceber que dentro de interações com o mesmo metal, as interações são feitas mais próximas ou mais distantes. Relativas às posições distintas:

- a) GrLi-Centro representa um átomo de Li em cima de um átomo de carbono;
- b) GrLi-Ligação corresponde a posição do Li em cima do centro do hexágono e equidistantes dos seis carbonos;
- c) GrLi-Carbono sinaliza o metal de Li em cima de uma ligação C-C.

Os resultados adquiridos através do método mostram que as distâncias crescem nessa ordem: GrLi-Centro < GrLi-Ligação < GrLi-Carbono

Tabela 4 - Energia livre (em eV) dos átomos utilizados para adsorção comparando com a energia encontrada em artigo (15).

Metais alcalinos	Energia Livre (eV)	
	No experimento	No artigo
Li	-0,2950	-0,329
Na	-0,2237	-0,175
K	-0,1789	-0,132

A tabela 3 compara os resultados de energia livre encontrados para o mesmo tamanho da caixa utilizado, mas com apenas um átomo de metal alcalino.

Dessa forma, podemos verificar que a energia de interação é proporcional ao raio atômico. Na tabela 5, está a energia de adsorção (E_{ads}) do metal alcalino pelo grafeno, e a distribuição de Boltzmann (eq. 14) para as três posições testadas.

$$P = \frac{e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}}{\sum e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}} \quad (14)$$

Essa equação fornece a probabilidade, P, de o átomo ser adsorvido em uma posição particular, i, em função da energia, E_i , encontrado do sistema. Sendo k_B , a constante de Boltzmann ($eV.K^{-1}$) e T, a temperatura em kelvin. A temperatura utilizada nesse caso foi de 288K.

Tabela 5 - Dados experimentais encontrados no Vasp. Representando a energia livre encontrado entre os metais alcalinos e a folha de grafeno. Também tem a energia de adsorção encontrado após os calculos e a probabilidade de acontecimento do fenomeno em uma temperatura de 288K, para 3 posições distintas: a) Em cima de um atomo de carbono; b) Em cima do centro do hexagono composto de seis carbono equidistantes; c) Em cima de uma ligação carbono-carbono.

Átomo	Condições de interação	Energia Livre (eV)	E_{ads} (eV)	Probabilidade (%)
Li	a) GrLi-Carbono	-665,5173	-0,9604	0,0002
	b) GrLi-Centro	-665,8398	-1,2829	99,999
	c) GrLi-Ligação	-665,5467	-0,9898	0,0007
Na	a) GrNa-Carbono	-665,0959	-0,6104	0,3935
	b) GrNa-Centro	-665,2331	-0,7476	98,960
	c) GrNa-Ligação	-665,1082	-0,6227	0,6459
K	a) GrK-Carbono	-665,5725	-1,1318	5,1794
	b) GrK-Centro	-665,6429	-1,2022	88,166
	c) GrK-Ligação	-665,5787	-1,1380	6,6544

Energia de adsorção encontrada é condizente com a literatura (17). Os resultados adquiridos da energia de adsorção ilustram uma maior estabilidade quando o fenômeno acontece no centro da célula.

Essa ocorrência pode ser explicada por que: o átomo de Li faz ligações covalentes com a cadeia de carbono; o átomo de K apresenta alta polarizabilidade; e por fim o átomo de Na faz interações predominantemente aniônicas.

Relacionando os dados de pesquisa e os dados encontrados, podemos encontrar uma semelhança marcante. Essa relação é ilustrada na tabela 6. A diferença entre as energias de adsorção não relaciona o raio atômico como descrito anteriormente, pois $E_{Li} < E_K < E_{Na}$.

Essa discrepância de porcentagem é devida ao poço energético criado no centro da rede de Brillouin, ele age como um atrator energético. (18)

Tabela 6 - Comparativo da energia livre encontrado durante o experimento com a literatura. (17)

	Energia Livre (eV)	
	No experimento	Na literatura
Metais alcalinos		
GrLi-Centro	-1,2829	-1,22
GrNa-Centro	-0,7476	-0,62
GrK-Centro	-1,2022	-1,05

A transferência de elétrons também foi avaliada. Aqui foi encontrado que há uma transferência dos metais, mais eletronegativo, para a superfície. Foi encontrada uma dispersão de carga entre os átomos de carbono mais próximos.

Decorrente da análise, foi possível encontrar a carga eletrônica que foi distribuída do metal para a folha. Considerando que a camada de valência tinha um elétron para o Li e o Na, mas foi calculado com sete elétrons para o K (conferir tabela 7).

Tabela 7 - Quantidade de elétrons que sobrou na camada de valência do metal, Q_{e^-} , e quantidade distribuída na rede de grafeno.

Átomo	Condições de interação	Q_{e^-} do metal	e^- Distribuído
Li	a) GrLi-Carbono	0,0141	0,9878
	b) GrLi-Centro	0,0066	0,9934
	c) GrLi-Ligação	0,0129	0,9871
Na	a) GrNa-Carbono	0,0171	0,9829
	b) GrNa-Centro	0,0117	0,9883
	c) GrNa-Ligação	0,0164	0,9836
K	a) GrK-Carbono	6,2054	0,7946
	b) GrK-Centro	6,1812	0,8188
	c) GrK-Ligação	6,2133	0,7867

A distribuição desses elétrons mostra que há uma transferência de carga e uma dispersão pela folha. O átomo de metal alcalino, por ser mais eletro positivo, apresenta a propriedade de doar facilmente elétrons. Em frente a folha de grafeno composta de carbonos

no estado fundamental que apresenta maior eletro negatividade, é possível deduzir que uma parte da energia eletrônica presente fica transferida para a rede.

A partir desses resultados, foi possível criar duas modelizações tri-dimensional, relacionando a posição dos carbonos nos eixos Ox e Oy, com a parte da carga do elétron que foi transferido pelos carbonos no eixo Oz. da tabela 7 ilustrada no gráfico 1 e 2.

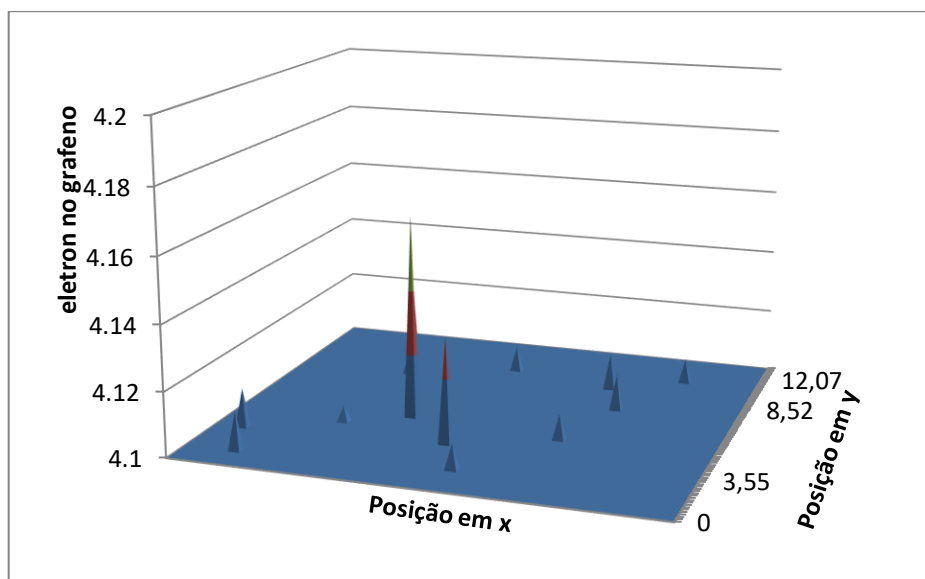


Gráfico 1 - Cargas dispersadas entre o K e a folha, quando está em cima da ligação C-C, GrK-Ligação.

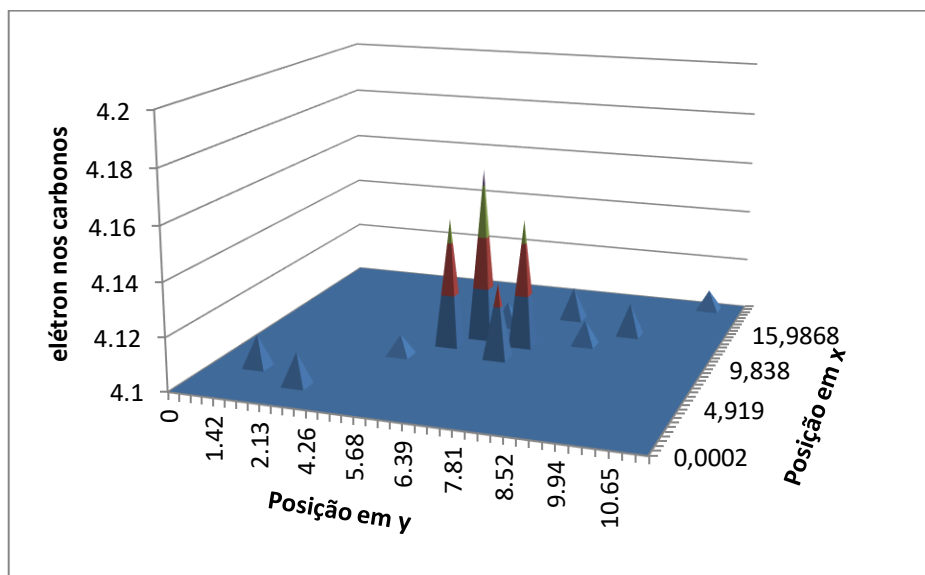


Gráfico 2 - Relação de elétrons nos carbonos em função da posição no centro da célula, para GrLi-Centro.

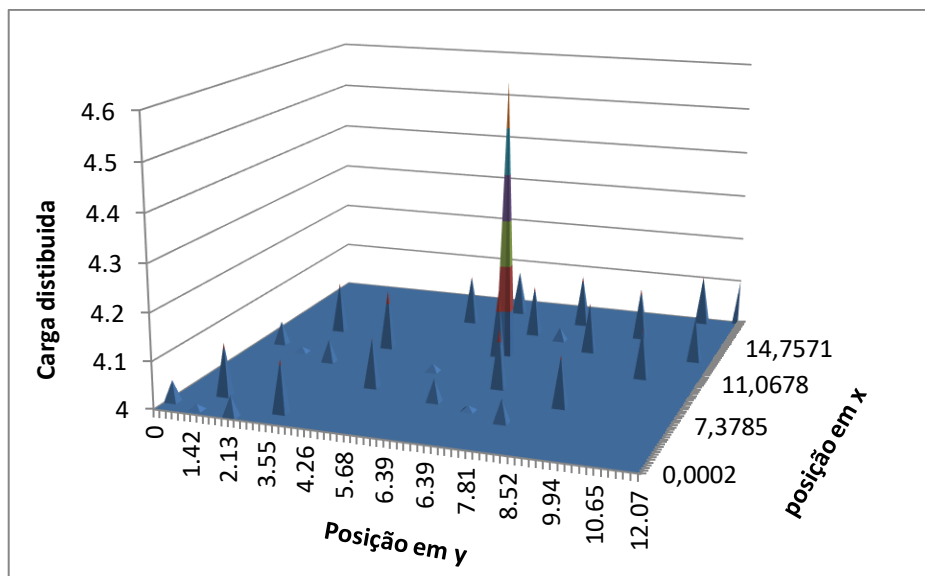


Gráfico 3 - Carga eletrônica dos carbonos em interação com o átomo de K em posição GrK-Carbono.

O gráfico 1 mostra a distribuição da carga do elétron, doado a partir do K, para o grafeno quando este está posicionado em cima de uma ligação C-C, na posição GrK-Lig.

O gráfico 2 apresenta a distribuição da carga do elétron, doado a partir do Li, no centro da célula de Brillouin, na posição GrLi-Centro.

O gráfico 3 relata a distribuição da carga do elétron, doado do K, em cima de um carbono, na posição GrK-Carbono.

Esses gráficos ilustram os dados da tabela 7, em relação as energias distribuídas pelo grafeno, por átomo de carbono. É possível ver claramente que as cargas de adsorção estão repartidas pelos átomos de carbonos proximais.

5. CONCLUSÃO

Através da pesquisa, foi realizado um estudo usando cálculos de DFT, para encontrar o comportamento de adsorção dos metais alcalinos (Li, Na e K) com uma folha de grafeno. Foi mostrado que a energia de adsorção é mais favorável para sistemas com a presença do átomo no meio da célula, bem como a ordem de prioridade diferente da esperada.

O protocolo utilizado para alcançar os resultados foi condizente com outras pesquisas realizadas no mesmo âmbito. Foi possível entender o funcionamento de interações, determinarem as distâncias de equilíbrio e avaliar a energia encontrada. Também foi observada a transferência de elétrons, sobre o grafeno a partir do átomo adsorvido. Assim abre uma porta sobre novos materiais, e como eles serão utilizados. Nesse caso, a adsorção de metais alcalinos em grafeno, com base no que foi observado, forma um ácido de Lewis que pode agir como catalisador em diversas reações.

6. BIBLIOGRAFIA

1. **Peierls, R.E.** *Quelques propriétés typiques des corps solides (Algumas propriedades típicas de corpos sólidos)*. França : Ann. I. H. Poincare, 1935. pp. 177-222. Vol. 5.
2. *Surface properties of extremely thin graphite lamellar*. **H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann**. London : Proceeding of the fifth conference on carbon, Pergamon Presse, 1962.
3. *The rise of graphene*. **A.K. Geim, K.S. Novoselov**. London : Nature Publishing Group, 2007, Vols. 306, pg 666.
4. *Room-Temperature Quantum Hall*. **Novoselov, K. S. et al**. Manchester : Science, 9 de Março de 2007, Vol. 315, p. 1379. doi:10.1126/science.1137201.
5. *Chemical functionalization of graphene and its applications*. **al., Tapas Kuila e. Jeonjung**, Republic of Korea : Elsevier, 4 de Março de 2012, Progress in Materials Science, Vol. 57, pp. 1061-1105. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
6. *S-type single alkali-atom on graphene*. **E.A. García, A. Iglesias-García, S.C. Gómez Carrillo, M.A. Romero**. Santa Fe : ScienceDirect, 2018, Vol. 452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.011>.
7. **E. Alencar, D. Santana**. *Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil*. 2016.
8. **Samsonidze, Georgi G.** *Photophysics of Carbon Nanotubes*. Cambridge : Massachusetts Institute of Technology, 2007.
9. **Pack, Hendrik J. Monkhorst and James D.** Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976, Vols. vol.13, nº12.
10. *Ab initio study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes: Role of long-range ionic forces*. **A. Lugo-Solis, I. Vasiliev**. 76, Las Cruces, USA : Physical Review B, 2007. 235431.
11. **Lima, Igor Pires de**. *Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT*. Fortaleza : dissertação de mestrado em física., 2010.
12. **Yasuhiro Yamada, Yukiko Suzuki, Hajime Yasuda, Saiko Uchizawa, Kaori Hirose-Takai, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Satoshi Sato**. Functionalized graphene sheets coordinating metal cations. *Science Direct*. 2014, Vols. carbon 75 (2014) p81-94, Elsevier.
13. *Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios*. **J.J.A. de Silva, I.Z. da Silva**. Fortaleza : s.n., 2008.
14. *First principles study of the alkali earth metal atoms adsorption on graphene*. **Mingkei Sum, Wencheng Tang, Qingqiang Ren, Sake Wang, Jin Yu, Yanhui Du, Yajun Zhang**. Elsevier, Nanjing, China : ScienceDirect, 2015, Vol. 356. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.102.
15. *Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries - a DFT point of view*. **Dobrota, A.S., Pasti, I.A., Skorodumova, N.V.** s.l. : Electrochimica Acta, 2015, Vol. 176, pp. 1092-1099. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.125.
16. **Nelson H.Morgon, Kaline Coutinho**. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo : Livraria da Física, 2007.
17. *Adsorption and migration of alkali metals (Li, Na, and K) on pristine and defective graphene surfaces*. **Emilia Olsson, Guoliang Chai, Martin Doveb, Qiong Cai**. Guildford,

UK : Royal Society of Chemistry, 2019, Vols. Nanoscale, 2019, 11, 5274. DOI: 10.1039/c8nr10383f.

18. **C.A. Dartora, Miquel J. Saldaña Jimenez.** Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. SciELO, 2015, Vol. vol.37 nº3.

19. **Silva, José Júnior Alves da.** *Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno : um estudo de primeiro princípio*. Fortaleza : Universidade federal de Fortaleza, 2008.

20. **G. Kresse, D. Joubert,** s.l. : Physic Review B, 1999, Vol. 59. 1758.

21. *Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphene.* **Zhaohui Wang, Sverre M. Selbach, Tor Grande.** Trondheim, Norway : Royal Society of Chemistry, 2013, Vols. RSC Adv., 2014, 4, 4069-4079. DOI: 10.1039/c3ra47187j.