

# DETERMINAÇÃO TEÓRICA DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE NANOTUBO DE CARBONO

*Data de aceite: 03/07/2023*

### **Thales Das C. Vieira**

Estudante de graduação em Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

### **Felippo B. Lima**

Estudante de graduação em Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

### **Neubi F. Xavier Junior**

Pesquisador na University of Surrey (Reino Unido)

### **Glauco F. Bauerfeldt**

Professor do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

nas geometrias dos modelos de CNT (nanotubo de carbono). Além disso, propriedades elétricas são melhoradas conforme o aumento do comprimento do nanotubo. Desejando-se, portanto, assumir um modelo adequado de CNT para ações eletrocatalíticas, sugere-se buscar um modelo suficientemente estendido, que mimetize os efeitos eletrostáticos interfaciais, ou adotar cálculos periódicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** SWCNT; sensores eletroquímicos; PM6.

## THEORETICAL DETERMINATION OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE

### ABSTRACT:

In this work, different molecular models of single-wall carbon nanotubes are investigated in order to theoretically describe these nanomaterials and obtain their molecular properties (such as internal diameter, edge effect, dipole moment, HOMO- LUMO gap and energy). Theoretical calculations were maintained at PM6 level. The results suggest that the preservation of the edge topology (and consequent minimization of the edge effect)

**RESUMO:** Neste trabalho, diferentes modelos moleculares de nanotubos de carbono de parede única são investigados visando a descrição teórica destes nanomateriais e a obtenção de suas propriedades moleculares (tal como diâmetro interno, efeito de borda, momento de dipolo, *gap* HOMO-LUMO e energia). Cálculos teóricos foram conduzidos em nível PM6. Os resultados sugerem que a preservação da topologia de bordas (e consequente minimização do efeito de bordas) depende de ajustes iniciais

depends on initial adjustments in the geometries of the CNT (carbon nanotube) models. Furthermore, the electrical properties are improved as the length of the nanotube increases. Therefore, wishing to assume an adequate model of CNT for electrocatalytic actions, it is suggested to look for a sufficiently stable model, which mimics the interfacial electrostatic effects, or to adopt periodic calculations.

**KEYWORDS:** SWCNT, electrochemical sensors, PM6.

## INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados vêm sendo investigados há décadas, sendo a pesquisa intensificada nos últimos anos, motivada pela descoberta da grande diversidade de aplicações tecnológicas que estes materiais atingem em diversas áreas, incluindo biotecnologia, eletrônica e medicina. Nanomateriais, com estruturas ocas e razões superfície/volume particularmente altas, despertam crescente interesse tecnológico, dada o sucesso observado em aplicações diversas, incluindo catalisadores e sensores eletroquímicos. Eventualmente, modificações estruturais levam à potencialização de certas propriedades.

Entre os nanomateriais a base de carbono, destacam-se os nanotubos de carbono, grafeno e fulerenos. A natureza destes materiais, entretanto, não se limita aos alótropos de carbono, podendo se estender a compostos de silício, germânio, estanho, titânio etc. Em relação às aplicações, nanomateriais são adotados em diversos processos de fabricação, produtos e serviços de saúde incluindo tintas, aditivos. E ainda como catalisadores e sensores.

Os nanotubos de carbono (CNT) são estruturados em paredes múltiplas (MWNTs) ou parede simples (SWNT) (QUINTERO-JAIME et al., 2019). Suas estruturas fascinantes atraíram a atenção de inúmeros pesquisadores. São tubos perfeitos em nanoescala feitos de uma bobina de grafite simples ou multicamada em um certo ângulo helicoidal em torno de um eixo central (NOYCE et al., 2019). Por causa de sua ampla gama de propriedades térmicas, estruturais e eletrônicas, eles têm sido aplicados como materiais de suporte, catalisadores e capacitores (GONG et al., 2013). E devido à particular estabilidade da parede lateral e estrutura tubular, eles também podem ainda ser usados como modelos ou suportes para outros nanomateriais, especialmente nanofios (EL-NASHAR et al., 2012).

Nanotubos de carbono exibem particulares características mecânicas e eletrônicas, estabilidade química e se comportam eletricamente como um metal ou semicondutor, dependendo de sua estrutura. Apresentam ainda vantagens que possibilita que sejam usados como sensores eletroquímicos. Entre essas: tamanho pequeno com alta área de superfície, excelente capacidade de promover transferência de elétrons (quando usados como modificadores de eletrodos em reações eletroquímicas), e fácil imobilização de proteínas com retenção de sua atividade (o que os torna potenciais biossensores) (AHAMMAD et al., 2009). Além disso, são materiais eletroquimicamente inertes (semelhantes a outros materiais à base de carbono usados em eletroquímica, ou seja, carbono vítreo, grafite e diamante).

Modificações estruturais podem eventualmente potencializar algumas propriedades moleculares de especial interesse visando as aplicações de CNT como catalisadores e sensores eletroquímicos. Especificamente como sensores, modificações estruturais podem efetivamente acelerar a transferência de elétrons, permitindo transdução aprimorada de sinais eletroquímicos e melhor desempenho do sensor para a detecção da molécula alvo. Neste contexto, pretende-se propor e investigar modelos de CNT que possam ser aplicados como sensores eletroquímicos.

O objetivo central deste trabalho é avaliar as propriedades moleculares de distintos modelos moleculares e eventuais modificações estruturais de CNT, através da descrição mecânico-quântica, e compreender as relações entre propriedade – estrutura.

## MATERIAL E MÉTODOS

Modelos de nanotubos de carbono de parede única (SWNT) com diferentes quiralidades (n,m) e comprimentos foram obtidos com o programa Nanotube Modeler (JCrystalSoft, V.1.8.0, <http://www.jcrystal.com/>), que fornece as coordenadas cartesianas dos diversos átomos em um nanotubo em função dos parâmetros (tipo do nanomaterial, tipos de átomos no nanomaterial, índices de quiralidade, comprimento do tubo, distâncias interatômicas e número de paredes). A Tabela 1 sumariza os modelos construídos.

Tabela 1. Parâmetros Iniciais Adotados para a Construção de Modelos Moleculares de SWNT.

Código	n	M	Comprimento do Tubo (Å)	Números de Átomos	Tipo de Borda
SWNT[10,0]	10	0	10 - 27	100 - 260	Zig-Zag
SWNT[10,10]	10	10	10 - 18	180 - 300	Armchair

Eventuais modificações estruturais foram conduzidas com auxílio do programa gausview com o intuito de garantir a correta topologia de bordas, seja tipo *armchair* ou *zigzag* (Figura 1).

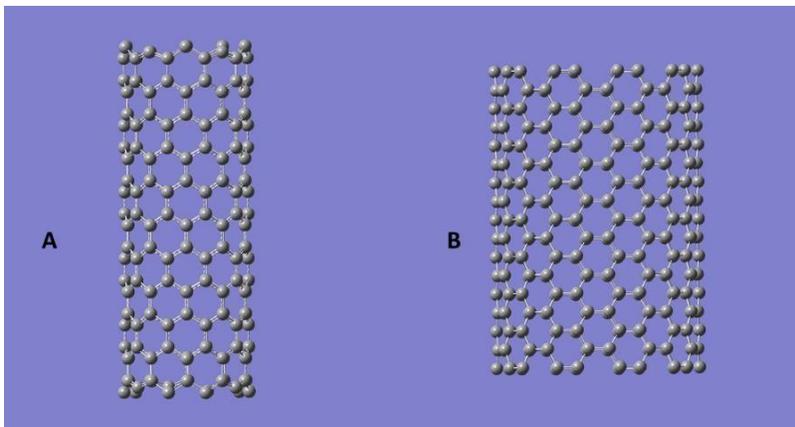


Figura 1. Diferentes topologias de borda: *zigzag* (A) e *armchair* (B).

Cálculos teóricos foram conduzidos em nível semi-empírico PM6 com o programa Gaussian g09 (FRISCH et al., 2009) visando a otimização de geometria, energia e gap HOMO-LUMO. Cálculos de frequências vibracionais foram adotados para a caracterização do ponto estacionário e para a obtenção das propriedades espectroscópicas vibracionais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma grande preocupação na construção dos modelos moleculares para nanomateriais é a preservação da simetria e a minimização dos efeitos de borda. A Figura 2 apresenta as geometrias obtidas para o SWNT[10,0]<sub>13</sub>, tomado como exemplo para os demais modelos de CNT. As geometrias apresentadas em 1a, 1b e 1c referem-se às vistas frontal, lateral e superior do CNT obtido pelo programa NanoTube Modeler e usada como entrada para posterior otimização de geometria em nível PM6. Observa-se nesse modelo um CNT com perfeita simetria cilíndrica.

As bordas, não passivadas, são formadas por átomos de carbono livres. Ainda na Figura 1, as geometrias apresentadas em 2a, 2b e 2c referem-se às vistas frontal, lateral e superior do CNT obtido após otimização de geometria em nível PM6. Verifica-se a mudança de topologia das bordas, resultado da minimização de geometria, o que foi comum em todas as tentativas contendo átomos de carbono livres. Neste exemplo, observou-se uma tentativa de restabelecer a borda com topologia *armchair*, embora resultados que lembram a construção *zigzag* também foram observados em outros casos.

Optou-se, então, por assegurar a borda *zigzag* por correções da geometria, eliminando os átomos de carbono livres. A geometria otimizada apresentada nas vistas frontal, lateral e superior em 3a, 3b e 3c, resultou desse ensaio e, assim como os demais modelos de CNT, preservou a simetria do nanotubo e a topologia inicial da borda. Resultados para o diâmetro do nanotubo, sem e com correções da topologia, são também

significativos. Sem as correções, desvios aleatórios para o diâmetro interno do nanotubo, medidos com diferentes pares de átomos ao longo do nanotubo (acompanhados de grande dispersão) são verificados. Com correções iniciais de topologia, os desvios são menores e os resultados são fortemente agrupados.

Também foi estudado o efeito de borda, sem e com correções iniciais de topologia, considerando o diâmetro da borda relativo ao diâmetro interno do tubo. Novamente, sem as correções, observam-se desvios aleatórios (positivos e negativos) entre o diâmetro da borda e o diâmetro do interior do tubo. O problema foi corrigido com as correções iniciais da topologia.

Finalmente, modificações estruturais obtidas decorando as paredes do nanotubo com átomos de metais de transição (Ag, Co, Cu, Ni e Fe) foram obtidas, conforme exemplificado na Figura 3.

Além dos efeitos geométricos, algumas propriedades foram exploradas como o momento de dipolo, a energia normalizada pelo número de átomos e o gap HOMO-LUMO. A Tabela 2 apresenta resultados obtidos para alguns CNT. Verifica-se que o aumento do comprimento, além de trazer estruturas com maior preservação da simetria cilíndrica, também proporciona o aumento do momento de dipolo, diminuição da energia (resultando, portanto, em estruturas mais estáveis) e a diminuição do *gap* HOMO-LUMO. Desta forma, o aumento do comprimento do nanotubo favorece as propriedades elétricas necessárias para a aplicação como sensor eletroquímico.

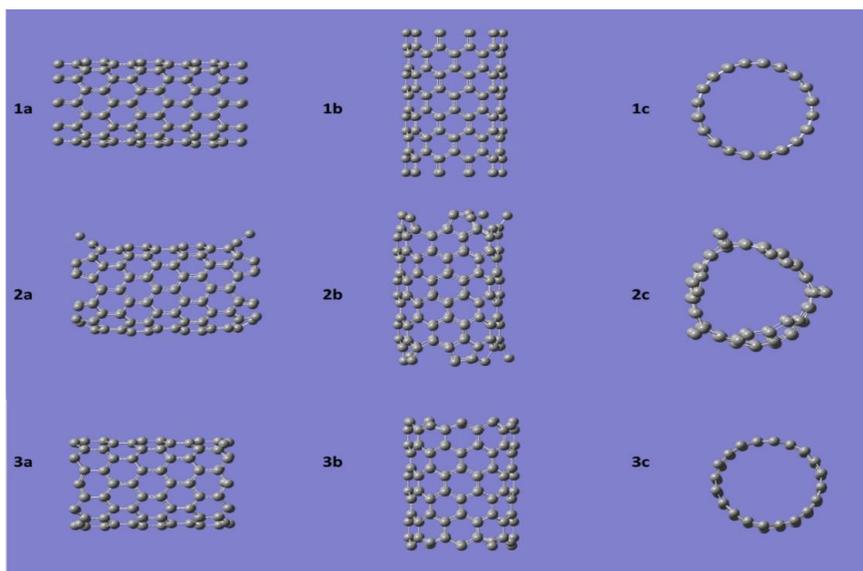


Figura 2. Geometrias obtidas para os modelos SWNT[10,0]<sub>13</sub> em três vistas: frontal (a), lateral (b) e superior (c). 1: Geometria sugerida pelo programa NanoTube Modeler; 2: Geometria otimizada em nível PM6; 3: Geometria otimizada após correção das bordas *zigzag*.

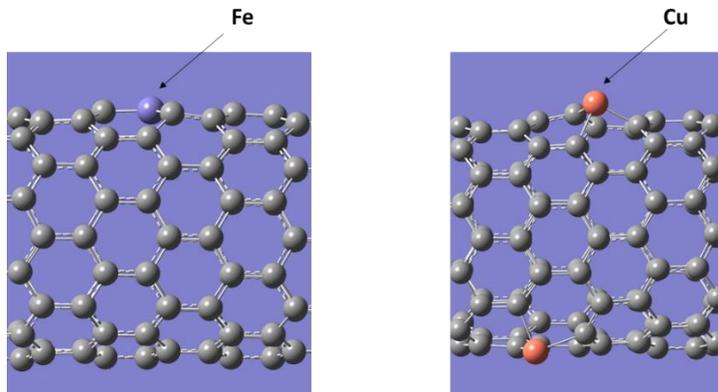


Figura 3. CNT decorados com ferro (A) e cobre (B).

Tabela 2. Propriedades Moleculares obtidas em nível PM6 para alguns modelos de CNT.

Código	Borda	Momento de Dipolo (Debye)	DHOMO-LUMO (eV)	Energia (hartree/átomo)
SWNT[10,0]_13	zigzag	18,49	3,828	0,028385
SWNT[10,0]_15	zigzag	22,20	3,729	0,025553
SWNT[10,0]_22	zigzag	35,13	3,449	0,020476
SWNT[10,0]_24	zigzag	38,42	3,374	0,019416
SWNT[10,0]_26	zigzag	40,70	1,943	0,018691

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados diversos modelos moleculares de nanotubos de carbono de parede única em nível mecânico-quântico semi-empírico PM6. Diferentes topologias de borda, assim como a decoração das paredes e bordas com metais de transição, foram consideradas.

Bordas não passivadas foram assumidas, o que resultou em forte dependência dos resultados de otimização de geometria com a topologia de bordas inicial. Estruturas com topologia não definida, compostas por átomos não unidos, conduziu aleatoriamente a resultados *zigzag* ou *armchair*. Por outro lado, otimizações de geometrias de estruturas com topologia bem definida resultaram em estruturas com preservação de simetria cilíndrica e com minimização do efeito de bordas. As propriedades elétricas são, por sua vez, fortemente dependentes do comprimento do nanotubo, verificando-se o aumento do momento de dipolo, diminuição da energia (resultando, portanto, em estruturas mais estáveis) e a diminuição do *gap* HOMO-LUMO como o aumento do comprimento do tubo.

Desejando-se, portanto, assumir um modelo adequado de CNT para ações electrocatalíticas, sugere-se buscar um modelo suficientemente estendido, que mimetize os efeitos eletrostáticos interfaciais, ou adotar cálculos periódicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da FAPERJ (Edital Nº 47/2021 – APOIO AO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO REGIONAL NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (DCTR) – 2021). LIMA e VIEIRA agradecem ao CNPq pela bolsa PIBITI.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AHAMMAD, A.J.S.; LEE, J.J.; RAHMAN, M. A. **Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes Sensors** v. 9, n. 4, p. 2289-2319, 2009.

EI-NASHAR, R.M.; ABDEL GHANI, N.T.; HASSAN, S. M. Construction and Performance Characteristics of New Ion Selective Electrodes Based on Carbon Nanotubes for Determination of Meclofenoxate Hydrochloride **Anal. Chim. Acta** v. 730, p. 99-111, 2012.

FRISCH, M.J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT,2009. GONG, H.; PENG, R.; LIU, Z. Carbon nanotubes for biomedical imaging: the recent advances **Adv. Drug Deliv. Rev.** v. 65, n. 15, p. 1951–1963, 2013.

NOYCE, S. G. et al. Electronic Stability of Carbon Nanotube Transistors Under Long-Term BiasStress **Nano Lett.** v. 19, n. 3, p. 1460–1466, 2019.

QUINTERO-JAIME, A.F. et al. Carbon Nanotubes Modified With Au for Electrochemical Detection of Prostate Specific Antigen: Effect of Au Nanoparticle Size Distribution. **Front. Chem.** v. 7, p. 147, 2019.