

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

NANO SISTEMAS: GRAFENOS SUBSTITUÍDOS E CLUSTERS METÁLICOS

Mariana Toretti¹, Kauê Caires Capellaro¹, Caue Ribeiro de Oliveira² e Alejandro Lopez-Castillo¹

¹Departamento de Química/UFSCar, alcastil@ufscar.br; ²Embrapa Instrumentação/São Carlos

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

Realizamos alguns estudos com grafenos totalmente substituídos por B e N e também por B e P. O grafeno baseado em carbono se comporta como condutor, o BN-grafeno como isolante e o BP-grafeno como semicondutor. Iniciamos também um estudo teórico-experimental para desenvolver nanoclusters de heteroestruturas com a finalidade de realizar fotocatalise de decomposição de moléculas adsorvidas nesses clusters.

Palavras-chave: BN-grafeno, BP-grafeno, nanocluster, heteroestruturas, fotocatalise

Publicações relacionadas

LOPEZ-CASTILLO, A. Prediction of boron-phosphorous nanographene-like material. *Inter. J. Quant. Chem.*, v. 112, p. 3152-3157, 2012.;

ABREU, L. LOPEZ-CASTILLO, E.A. Theoretical characterization of the BN and BP coronenes by IR, Raman, and UV-VIS spectra. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 044309, 2012

Introdução

Grafenos - O estudo de grafenos tem recebido grande atenção da comunidade científica em relação às suas propriedades, p.e., optoeletrônicas (GAO et al., 2008). A utilização de sistemas do tipo grafeno em dispositivos eletrônicos depende da magnitude do band-gap. O grafeno tem um band-gap nulo, portanto, seria necessário modificar sua estrutura com vacâncias, impurezas, ou defeitos (OWENS, 2008) para aumentar o seu valor. Uma alternativa seria sintetizar novos sistemas derivados do grafeno (GAO et al., 2008; NOVOSELOV et al., 2005), por exemplo, o BP-grafeno (BPG). BPG foi previsto teoricamente (LOPEZ-CASTILLO, 2012), mas ainda não foi sintetizado.

Nanoclusters metálicos - Nanoclusters metálicos e de óxidos metálicos poderiam funcionar como catalisadores. As propriedades dos nanocristais utilizados em catálise dependem da estrutura da superfície das faces dos cristais. Em princípio, se conhecermos as energias de superfície, podemos estimar suas propriedades catalíticas. Nosso horizonte seria compreender e encontrar rotas para obter moléculas com alto conteúdo energético (moléculas menos estáveis que os reagentes) a partir

de, p.e., H₂O, CO₂ e radiação eletromagnética, i.e., reagir H₂O e CO₂ na presença de luz (solar) mediada por catalisador e com isso obter moléculas mais energéticas, que armazenariam energia para posterior uso (fotossíntese artificial) (NAZIMEK; CZECH, 2011).

Materiais e métodos

Construção das estruturas dos nanosistemas e realização da otimização dessas. Cálculo da estrutura eletrônica do estado fundamental e também o espectro eletrônico (quando possível) com o método da Teoria do Funcional Densidade (DFT) e DFT Dependente do Tempo (TDDFT). Cálculos dos espectros IV e Raman para diferentes comprimentos de onda da radiação. Utilizamos cálculos de DFT e TDDFT principalmente com o funcional híbrido B3LYP (LEE et al., 1988) implementados no software TURBOMOLE (AHLRICHS et al., 1989). Utilizamos métodos mais sofisticados para embasar nossos cálculos DFT.

Resultados e discussão

Grafenos – Partimos do anel de benzeno (ou BN e BP-benzeno) e adicionamos anéis até a convergência nas propriedades consideradas. Um esquema desse procedimento pode ser visto na Fig.1 (LOPEZ-CASTILLO, 2012; ABREU; LOPEZ-CASTILLO, 2012).

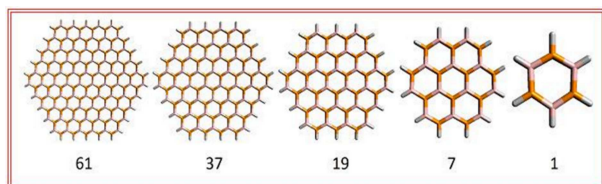


Fig.1 – Número de anéis benzênicos na construção dos grafenos

Como exemplo apresentamos na Fig.2 a convergência do Gap para os três tipos de grafenos.

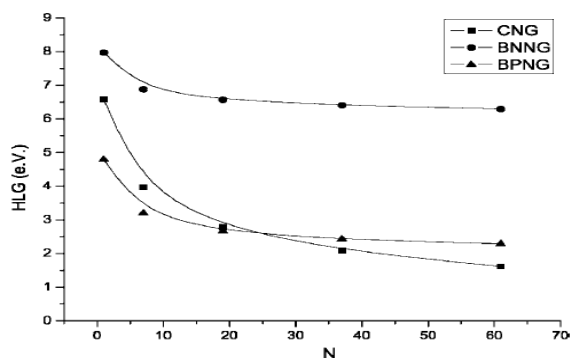


Fig.2 – Convergência do Gap para os grafenos baseado em carbono (CNG), em BN (BNNG) e BP (BPNG)

Nossos estudos mostram a possibilidade da existência de BP-grafenos, que possuem um Gap intermediário entre o grafeno e BN-grafeno (LOPEZ-CASTILLO, 2012).

Nano-Clusters – Realizamos um estudo inicial para as moléculas do tipo M_xA_y , sendo M um metal ou semi-metal, A o átomo de O ou S. O Gap para as moléculas do tipo M_xA_y seguem uma tendência periódica em Z análoga àquela dada pelo potencial de ionização da Tabela Periódica. Os valores dos Gaps experimentais seguem qualitativamente àqueles calculados para as moléculas M_xA_y .

Realizamos ainda alguns cálculos preliminares de heteroestruturas contendo Ti e Sn, onde parte do

Ti da anatase foi substituído por Sn.

Pretendemos construir sistemas formados por junções de diversos óxidos metálicos. Um esquema desse modelo é apresentado na Fig.3. Isto é, as energias relativas da banda de valência (VB), da banda de condução (CB) e do gap (BG) seriam tais para que fosse possível absorver uma grande faixa de frequências do espectro solar.

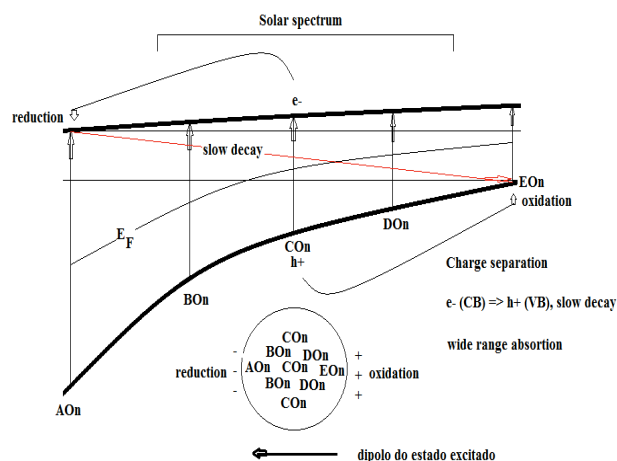


Fig.3 – Heteroestrutura formada por diversos óxidos metálicos.

A separação espacial entre os centros redutor (–) e oxidante (+) poderia ser realizada a lá carte (modelo representado pela esfera na Fig.7) dependendo das reações químicas e produtos desejados.

Conclusões

Estamos estudando e desenvolvendo novos (nano) materiais que poderiam ser aplicados a diversas situações, principalmente em fotocatalise de moléculas adsorvidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (proc 2010/11385-2) pelo recursos financeiros e também à Embrapa pelas bolsas de IC, à Finep, à Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

AHLRICH, R.; BAR, M.; HASER, M.; HORN, H.; KOLMEL, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. Chem. Phys. Lett., v.162, n. 3, p.165-169, 1989.

GAO, X.; ZHOU, Z.; ZHAO, Y.; NAGASE, S.; ZHANG, S.B.; CHEN, Z. Comparative Study of Carbon and BN Nanographenes: Ground Electronic States and Energy Gap Engineering, J. Phys. Chem. C., v. 112, p. 12677–12682, 2008.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density Phys. Rev. B, v. 37, p. 785-789, 1988.

NAZIMEK, D.; CZECH, B. Artificial photosynthesis CO₂ towards metanol. Mat. Science Eng., v. 19, v. 1 p. 012010, 2011.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v. 102, n. 30, p. 10451-10453, 2005.

OWENS, F. J. Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons. J. Chem. Phys., v. 128, n. 19, p.194701, 2008.