

Estudo teórico de adsorção de espécies gasosas em nanotubos de ZnO dopados com Cu

Ademar Dourado Moitinho Neto^a(IC) João B.L. Martins^a(PQ)

^aInstituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70904-970

Palavras-chaves: Nanotubos, ZnO, Adsorção, Dopado, Cu, PM6

INTRODUÇÃO

Dos óxidos metálicos, o óxido de zinco tem sido bastante estudado, visando aplicações em eletrônica, sensores de gases e catálise.[1] Pesquisas mais recentes envolvem o estudo de nanomateriais de ZnO, e alguns estudos teóricos foram desenvolvidos buscando contribuir com questões estruturais[2] e propriedades eletrônicas de interesse para materiais ópticos e eletrônicos.

MÉTODOLOGIA

Para tal estudo, utilizou-se um modelo de nanotubo de óxido de zinco na configuração cadeira, por ser a mais estável. O modelo finito do nanotubo utilizado apresenta 9 camadas. Cada camada contendo 10 átomos de Zn e 10 de oxigênio. A valência foi completada com hidrogênios. Otimizou-se a estrutura, porém como houve a perda da simetria do tubo, optou-se pela realização dos cálculos com a estrutura do nanotubo congelada. Visando o sistema mais estável com os dopantes, a estrutura descrita acima foi dopada com dois átomos de Cu, e diferentes distâncias foram testadas, de acordo com estudos da literatura.

Escolhida a estrutura mais estável, realizaram-se simulações, no vácuo, com os seguintes gases: CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₃OH. Foram também executados cálculos de frequência e de excitação eletrônica, para a obtenção de espectros de infravermelho e de ultravioleta. Com os resultados desses cálculos, foram obtidos valores termodinâmicos e dados estruturais, com os quais é possível analisar os processos de adsorção e os possíveis modos de interação dos gases com o substrato. Os cálculos foram realizados com o método semiempírico PM6 não-restrito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas as otimizações das moléculas na camada do NT, com o método UPM6. Para cada molécula adsorvida, foi calculada a frequência e obtidos os valores de energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dos gases. Em ordem decrescente do módulo dos valores de energia livre de Gibbs temos: CO, CH₃OH, CO₂, H₂O e H₂. As cargas de Mulliken das moléculas adsorvidas apresentaram a seguinte comportamento crescente: CO₂, H₂, H₂O, CO e CH₃OH. Como pode-se notar as duas tendências são distintas, provavelmente demonstrando uma interação diferente entre estas espécies.

Destas moléculas, apenas o CO₂ apresentou uma carga de Mulliken negativa, sendo que sua interação com o NT apresentava um carbono ligado a 3 oxigênios, em uma estrutura que se assemelha ao íon carbonato, em concordância com relatos da literatura. Na Tabela 1, encontram-se alguns valores de ligação e de energia livre de Gibbs da interação do CO₂ com o NT de ZnO.

Energia Livre de Adsorção (kJ/mol)	-335.656
Comprimento de ligação (OC-O) da molécula isolada (Å)	1,17
Comprimento de ligação (OC-O) da molécula durante a interação com a superfície (Å)	1,34
Distância da molécula a superfície (Å)	1,48

Tabela 1. Valores da energia livre de Gibbs, e comprimentos de ligação, da interação entre CO₂ e o nanotubo de ZnO dopado com Cu.

CONCLUSÕES



Os cálculos preliminares permitiram a determinação dos valores de energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dos gases. Em ordem crescente de valores de energia livre de Gibbs, encontrou-se a seguinte sequência de moléculas: CO, CH₃OH, CO₂, H₂O e H₂. Também foram determinadas as cargas de Mulliken das moléculas adsorvidas. Esta sequência responde parcialmente pela energia de adsorção, mostrando um comportamento razoável entre interações parcialmente eletrostática e covalentes. CO₂ apresentou uma carga de Mulliken negativa, através de uma interação com 3 oxigênios do NT, em uma estrutura que se assemelha ao íon carbonato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEG, CAPES, CNPq e FINATEC.

¹V.A Coleman, C. Jagadish. Chapter 1: Basic Properties and Applications of ZnO. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, 1-20, (2006).

² E. Moraes, R.Gargano, J.R.S.Politi, et al, CurrPhysChem, 3(4), 400-407, (2013)