

PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y MAGNÉTICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON Co

Rey, Luciana¹

¹ Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (UNL-CONICET)
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (FIQ-UNL)

Director/a: Belletti, Gustavo
Codirector/a: Quaino, Paola

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Nanotubos de carbono, Cobalto, DFT

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (CNT) son considerados excelentes materiales para la fabricación de electrodos debido a sus interesantes y únicas propiedades físicas y químicas: alta estabilidad química, baja resistividad, alta conductividad térmica y eléctrica, y una enorme área superficial. Adicionalmente, debe considerarse que hoy en día la investigación en CNT también abarca otras aplicaciones como dispositivos electrónicos a nanoescala, espintrónica, materiales para almacenamiento de hidrógeno, biosensores e incluso otras aplicaciones biomédicas.

Muchas de las propiedades de los CNT dependen sensiblemente de su estructura, clasificada en tres grupos principales: *zigzag*, *armchair* y *quirales*. Las propiedades electrónicas de los nanotubos se ven fuertemente afectadas por su estructura, lo cual permite clasificarlos en metálicos o semiconductores según su *bandgap*.

Los CNT disponibles experimentalmente no son perfectos, presentan defectos topológicos, como vacantes puntuales, que se forman inevitablemente durante el proceso de síntesis de los CNT o se introducen durante cualquier tratamiento realizados en ellos (ej: limpieza oxidativa o ultrasonido). Estos sitios defectuosos son químicamente más reactivos que las paredes laterales de los CNT prístinos y pueden cambiar significativamente sus propiedades. La adsorción de átomos y moléculas en estos defectos es mucho más estable que en la pared lateral lisa, generando así diferentes propiedades químicas y físicas creando un nuevo material híbrido.

Existen varios estudios experimentales y teóricos que han demostrado un gran potencial en modificar las propiedades electrónicas y magnéticas de los CNT al doparlos con metales de transición como Fe, Co, Ni (Gautam et al, 2010), generando así propiedades únicas e interesantes en el material híbrido. Sin embargo, pocos trabajos realizan un estudio sistemático de las modificaciones generadas en los sistemas defectuosos de CNT con Co, por lo que es requerido un estudio más profundo de los mismos.

Bajo estas consideraciones, el presente trabajo pretende contribuir con la investigación de nuevos materiales híbridos dopando CNT de diferente quiralidad con un átomo de Co, realizando una correcta descripción de las interacciones presentes, para considerarlos como posibles materiales de electrodo que mejoren la eficiencia de las celdas de combustibles.

Título del proyecto: "Diseño de nuevos materiales carbonosos"

Instrumento: Práctica Extracurricular PE19C1-I18

Año convocatoria: 2019

Organismo financiador: -

Director: Belletti, Gustavo Daniel

OBJETIVOS

Comprender el comportamiento de nanotubos de carbono de pared simple dopados con un átomo de Co en diferentes configuraciones. Evaluar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los sistemas, y compararla con la de los nanotubos prístinos.

METODOLOGÍA

Se estudió un grupo de CNT de pared simple en diferentes configuraciones geométricas de coordenadas quirales (5,5) y (8,0) (armchair y zigzag, respectivamente), seleccionados por su diámetro interno similar, tanto prístinos como modificados con un átomo de Co sustituyendo un átomo de C. Los detalles computacionales se dan en la Tabla 1.

Tabla 1: Detalles computacionales.

Código	Energía de Corte	Función de Correlación	k-points	Criterio de Convergencia	Polarización de Spin	Corrección de Van der Waals
VASP	500 eV	PBE	1 x 1 x 9	0,01 eV	Sí	DFT - D3

Las dimensiones de las celdas unitarias fueron optimizadas de manera de evitar que exista interacción entre imágenes periódicas. Todos los sistemas se caracterizaron electrónica y magnéticamente a través del análisis de diferencias de carga, cargas de Bader y de gráficas de densidad de estados electrónicos.

RESULTADOS

Para la construcción de los sistemas híbridos estudiados, inicialmente se procedió a eliminar un C del CNT prístino provocando una vacancia puntual. Se relaja el sistema produciéndose así un reordenamiento atómico que da lugar a una estructura que denominaremos CNT*. Posteriormente se produce la inserción del metal de transición en el sitio del defecto produciendo el sistema CNT@Co (Figura 1). Cabe destacar que la preferencia de adsorción del Co a enlazarse en el sitio que presenta un anillo de 9 C cerrándose y conformando una estructura dopada similar a la del prístino.

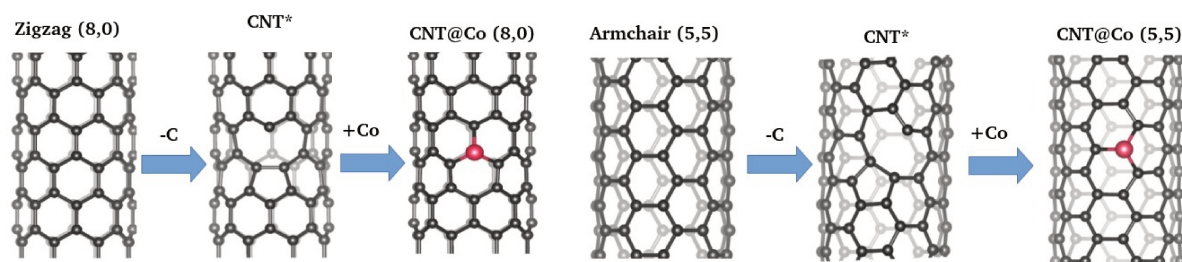


Figura 1: Formación de sistemas híbridos CNT@Co a partir de CNT prístinos.

Para analizar la estabilidad de los sistemas resultantes fue estudiada la energía de dopado (E_{dop}). Esta energía fue calculada como $E_{dop} = E_{CNT@Co} - E_{CNT^*} - E_{Co}$, donde $E_{CNT@Co}$ y E_{CNT^*} son las energías electrónicas totales del sistema completo y del CNT que presenta vacancia

puntual respectivamente, y E_{Co} es la energía electrónica total de un átomo de Co aislado en el vacío.

Al estudiar la inserción de Co en los sistemas CNT* en todos los casos se observó la generación de una estructura CNT@Co muy estable, tal como muestran los resultados de la Tabla 2. Podemos observar que la energía de dopado con Co para los casos estudiados es favorable, y están en acuerdo con resultados presentes en la literatura (Zhuang et al., 2008).

Tabla 2: Resultados de energía de dopado y cargas de Bader para los sistemas dopados con Co en CNTs armchair (5,5) y zigzag (8,0).

Sistema	E_{dop} (eV)	Carga de Bader de Co (e)	Carga de Bader de C vecinos (e)
CNT@Co (5,5)	-6.92	+0.58	-0.11, -0.16, -0.16
CNT@Co (8,0)	-6.63	+0.60	-0.10, -0.10, -0.16

A continuación, se evaluaron las estructuras obtenidas para los sistemas híbridos CNT@Co, que se presentan en la Figura 2. La distancia C-Co obtenida en todos los casos toman valores entre 1,74 Å y 1,83 Å, mientras que los enlaces C-C vecinos al enlace C-Co se encuentran levemente distorsionados, presentando una expansión cercana al 1 a 2% respecto a los CNTs prístinos. Para aquellos enlaces C-C de segundos y terceros vecinos al enlace C-Co, se recupera la distancia del nanotubo prístino.

En la caracterización electrónica de estas estructuras, se evaluaron las cargas de Bader. La Tabla 2 resume los valores obtenidos para Co y C vecinos al mismo en cada caso.

Podemos concluir de estos resultados que existe una redistribución de carga electrónica entre el Co y el CNT para todos los casos analizados, quedando así el Co con un +0.6 |e| en todos los casos y un -0.6 |e| distribuido en el CNT, principalmente concentrada en los vecinos al metal. Al comparar los resultados en CNT dopados de diferente quiralidad no se evidencian diferencias significativas, lo que indicaría que la naturaleza quiral del CNT no influiría de gran manera a la redistribución electrónica.

Respecto a la magnetización total de los sistemas, las mismas fueron de 0.35 μB y 0.90 μB para los CNT@Co (5,5) y (8,0) respectivamente, mostrando una diferencia en comparación a los CNT prístinos que presentan un valor de magnetización nula. Considerando que la magnetización del Co solo es de unos 3 μB , dicha magnetización se reduce debido a la conformación de los enlaces covalentes Co-C para generar la estructura híbrida, y dicha reducción depende de la quiralidad del CNT.

Finalmente, se evaluaron las densidades de estado proyectadas (PDOS) para los sistemas híbridos con quiralidad (5,5) y (8,0) (Figura 3). Se comprobó que la naturaleza conductora del primero y semi-conductora del segundo se mantiene al compararse con CNT puros, y que la misma no varía al doparse con Co. La formación de enlaces Co-C es evidente en la PDOS de los dos Co@CNT, mostrando una fuerte interacción entre los estados p y d del Co

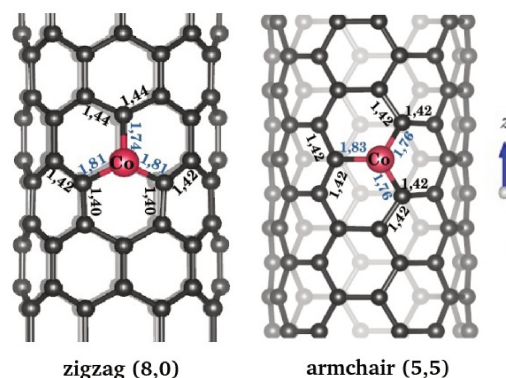


Figura 2: Estructuras y distancias de enlace (en Å) de los sistemas dopados CNT@Co.

y los estados p de los átomos de C, que participan en el enlace covalente.

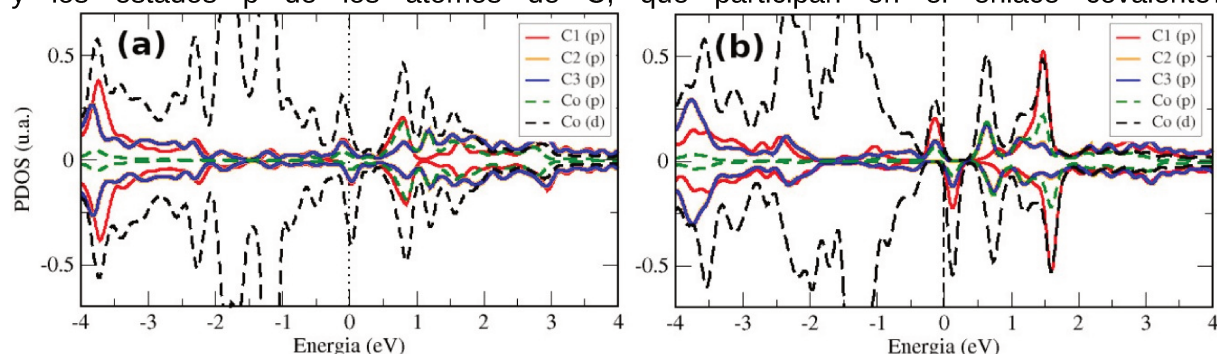


Figura 3: Gráficas de densidades de estados proyectadas sobre diferentes átomos para los sistemas híbridos CNT@Co: en el átomo de Co y en los tres átomos de C en el enlace Co-C en los sistemas de quiralidad (a) (5,5) y (b) (8,0).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de sistemas híbridos de nanotubos de carbono de quiralidad (5,5) y (8,0) dopados con un átomo de Co.

Los resultados muestran que en los sistemas híbridos CNT@Co se produce un cambio en las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono respecto a los sistemas aislados, que parecen no depender de la quiralidad del nanotubo que conforma el material híbrido.

También se evidencian algunos cambios en sus propiedades magnéticas del sistema. Sin embargo, la magnetización del sistema total si es dependiente de la quiralidad, presentando el sistema de quiralidad (5,5) menor valor que los CNT@Co (8,0).

En lo que refiere a la estructura, en los sistemas CNT@Co poco cambio es observado en la geometría al comparar con los CNT prístinos, encontrándose principalmente localizados en la región cercana al átomo de Co.

Se plantea continuar este trabajo con el análisis de la adsorción de moléculas sencillas (H_2 y O_2) en la cara externa de los distintos nanotubos de carbono dopados con Co, de manera de analizar su capacidad como material electrocatalizador para celdas de combustible.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Fagan, S. B., Mota, R., da Silva, A. J., & Fazzio, A.,** 2003. Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes. *Microelectronics journal*, 34(5-8), 481-484.
- Gautam, U. K., Costa, P. M., Bando, Y., Fang, X., Li, L., Imura, M., & Golberg, D.,** 2010. Recent developments in inorganically filled carbon nanotubes: successes and challenges. *Science and technology of advanced materials*, 11(5), 054501.
- Yagi, Y., Briere, T. M., Sluiter, M. H., Kumar, V., Farajian, A. A., & Kawazoe, Y.,** 2004. Stable geometries and magnetic properties of single-walled carbon nanotubes doped with 3 d transition metals: A first-principles study. *Physical Review B*, 69(7), 075414.
- Zhong-Hua, Y., Rong-De, L. I., Ying-Dong, Q. U., & Qiao, Z.,** 2017. First-principles study on the adsorption energy of Fe on the N-doped CNT bus-bar. *Chinese Journal of Physics*, 55(4), 1162-1169.
- Zhuang, H. L., Zheng, G. P., & Soh, A. K.,** 2008. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 43(4), 823-828.