

## Propiedades magnéticas, estructurales y electrónicas de nanotubos de carbono modificados con Fe

Nuñez, José<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

### 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: estructura tubular, 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*.

La presencia de una cavidad interna dentro de los CNT hace posible la creación de nuevos materiales híbridos gracias a la inserción de moléculas o iones. Existen varios estudios experimentales y teóricos que han demostrado un gran potencial en modificar las propiedades electrónicas y magnéticas de los SWCNT al insertarles dentro nanoestructuras de metales de transición como Fe, Co, Ni (Gautam et al, 2010), generando así propiedades únicas e interesantes en el material híbrido. Bajo estas consideraciones, el presente trabajo pretende contribuir con la investigación de nuevos materiales híbridos introduciendo átomos de Fe dentro de CNT de diferente quiralidad, realizando una correcta descripción de las interacciones presentes, para considerarlos como posibles materiales de electrodo que mejoren la eficiencia de las celdas de combustibles.

### OBJETIVOS

Comprender el comportamiento de nanotubos de carbono de pared simple que contienen en su interior un átomo de Fe en diferentes configuraciones. Evaluar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los sistemas, previa y posteriormente a la inserción de los átomos.

### METODOLOGÍA

Título del proyecto: *"Propiedades magnéticas, estructurales y electrónicas de nanotubos de carbono modificados con Fe y Co"*

Instrumento: Práctica Extracurricular PE17C2-I13

Año convocatoria: 2017

Director: Belletti, Gustavo Daniel

Se estudió un grupo de CNT de pared simple (SWCNT) en diferentes configuraciones geométricas de coordenadas quirales (5,5), (6,3) y (8,0) (*armchair*, *quiral* y *zigzag*, respectivamente), seleccionados por su diámetro interno similar, tanto puros como modificados con un átomo de Fe en diversas posiciones. 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 3	0,01 eV	Sí	DFT - D3

Las dimensiones de las celdas unitarias también fueron optimizadas, permitiendo la relajación en las direcciones periódicas evitando que exista interacción entre imágenes. Estas dimensiones óptimas se mantuvieron fijas en los sistemas híbridos. Todos los sistemas se caracterizaron electrónica y magnéticamente a través del análisis de diferencias de carga, cargas de Bader y de bandas.

## RESULTADOS y CONCLUSIONES

En primer lugar, fue estudiada la energía de inserción de un único Fe dentro del SWCNT ( $E_{ins}$ ). Esta energía fue calculada como:

$$E_{ins} = E_{CNT+Fe} - E_{CNT} - E_{Fe} \quad (1)$$

donde  $E_{CNT+Fe}$  y  $E_{CNT}$  son las energías electrónicas totales del sistema completo y del SWCNT solo respectivamente, y  $E_{Fe}$  es la energía electrónica total de un átomo de Fe aislado en el vacío.

Para los nanotubos *armchair*, *quiral* y *zigzag*, fue estudiada la energética de inserción de un átomo de Fe en el centro de la celda. Además fue analizada la adsorción de Fe en los sitios de alta simetría sobre la pared interna del SWCNT: *hollow*, *top* y *bridge*. El sitio de adsorción más favorable fue el *hollow* para todos los sistemas estudiados, de acuerdo con resultados presentes en la literatura (Yagi *et al*, 2004; Zhong-Hua, Rong-De, Ying-Dong y Qiao, 2017). Los resultados obtenidos para los sistemas donde el Fe se encuentra insertado o adsorbido en un sitio *hollow* son mostrados en la Tabla 2.

Podemos observar que la energía de inserción del Fe en el centro es mayor para todos los casos respecto a la energía que implica su adsorción sobre la pared interna del SWCNT, lo que denota la preferencia del Fe de ubicarse en hollow. La distancia Fe-C obtenida en todos los casos fue aproximadamente 2,15 Å, observándose una distorsión de los enlaces C-C vecinos al sitio de adsorción presentando una expansión cercana al 1 a 2%.

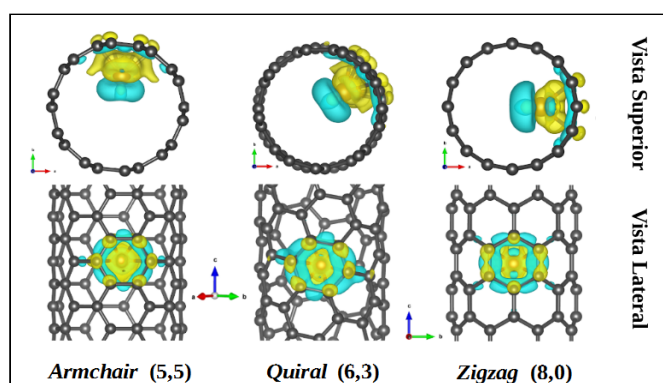
En la caracterización electrónica de estas estructuras, la diferencia de densidad de carga fue empleada como una herramienta para evaluar el reajuste electrónico resultante con respecto a los componentes aislados. Los resultados de los SWCNT adsorbidos son mostrados en la Figura 1, ya que son aquellos que presentan una mayor redistribución de carga.

Las cargas de Bader calculadas permitieron analizar la transferencia de carga entre el SWCNT y el Fe. La Tabla 2 resume los valores de cargas de Bader para SWCNT y Fe en cada uno de los casos.

Podemos concluir de estos resultados que existe una transferencia de carga desde el Fe al SWCNT para todos los casos analizados, ganando el SWCNT una carga de  $\sim 0,4e$  para los sistemas que presentan el átomo de Fe en el centro, y de  $\sim 0,8e$  para los sistemas donde el Fe se encuentra adsorbido en la pared interna.

**TABLA 2:** Resultados de energía de inserción y cargas de Bader para los sistemas con Fe en el interior de SWCNT *armchair* (5,5), *quiral* (6,3) y *zigzag* (8,0).

SWCNT	Sistema	$E_{ins}$ (eV)	Carga de Bader de Fe (e)	Carga NETA de Fe (e)
<i>Armchair</i>	Fe centro	-0,700	7,66	+ 0,34
	Fe hollow	-1,136	7,24	+ 0,76
<i>Quiral</i>	Fe centro	-0,683	7,57	+ 0,43
	Fe hollow	-1,246	7,31	+ 0,69
<i>Zigzag</i>	Fe centro	-0,820	7,51	+ 0,49
	Fe hollow	-1,026	7,20	+ 0,80

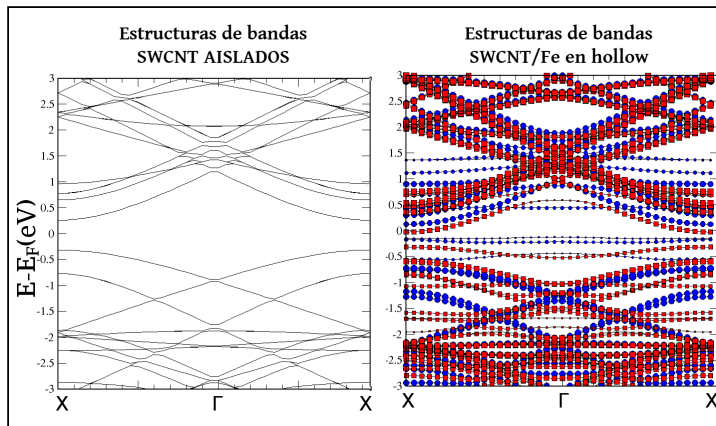


**FIGURA 1:** Vista superior y lateral de la diferencia de distribución de carga electrónica  $n(r)$  para los sistemas con Fe en hollow en el interior de los SWCNT (5,5), (6,3) y (8,0). Las regiones de incremento (pérdida) de carga se muestran en amarillo (o cian). Estos gráficos están realizados para un valor de isosuperficie de  $|0.003| e/\text{Å}^3$ .

Respecto a las diferencias de las transferencias producidas, comparando los nanotubos de carbono de diferente quiralidad, vemos que los resultados no presentan diferencias significativas, lo que indicaría que la naturaleza quiral del SWCNT no influiría de gran manera a la transferencia electrónica. De los gráficos de  $\Delta n(r)$  (Figura 1) se observa que la redistribución de carga tiene lugar en la región interfacial entre el Fe y el SWCNT. Esto se origina principalmente por la interacción entre la nube electrónica  $\pi$  de los átomos de C del SWCNT con los electrones del Fe, mostrando claramente la existencia de un enlace Fe-C. Sin embargo, en todos los casos se observa una mayor

proporción de incremento de la densidad de carga del CNT (en color amarillo) que de la región de pérdida (en color cian), lo que también evidencia la carga transferida desde el átomo de Fe al SWCNT. En cuanto a la redistribución de carga en los sistemas con Fe centrados, no mostrados aquí, sólo se observa la ganancia de carga en todo el SWCNT y la pérdida de carga en el Fe, respecto a los sistemas aislados.

Respecto a la magnetización total del sistema híbrido SWCNT+Fe adsorbidos, la misma es de 2,22, 2,01 y 2,46 para (5,5), (6,3) y (8,0), respectivamente. Para aquellos que presentan el Fe en el centro, los valores correspondientes son 4,26, 4,43 y 4,47. Considerando que el SWCNT aislado no muestra magnetización inicial, se observa que al insertar un Fe en posición central la magnetización total es de  $\sim 4,4 \mu\text{B}$ , mientras que en el caso adsorbido la misma disminuye a  $\sim 2,2 \mu\text{B}$ . Debido a que la magnetización del Fe solo es de  $4 \mu\text{B}$ , en los SWCNT+Fe aumenta ligeramente por la leve transferencia producida al SWCNT afectando su carácter magnético. Dicha perturbación se hace más evidente al encontrarse adsorbido el Fe en la cara interna, resultando en la disminución hasta la mitad del momento magnético total. Este comportamiento se puede ver como una consecuencia de la fuerte interacción Fe-C y el confinamiento entre el átomo de Fe cuando está dentro del SWCNT, tal como se observa en Fagan *et al* (Fagan, Mota, da Silva y Fazzio, 2003).



**FIGURA 2:** Estructuras de bandas para el CNT (8,0). Los colores de los símbolos corresponden al espín UP (azul) y espín DOWN (roja). Los tamaños de los símbolos indican la contribución del SWCNT en la estructura de bandas.

distorsión para uno de ellos (espín UP). En cambio para el otro espín (DOWN), se produce un cambio considerable.

## 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 diferente quiralidad (5,5), (6,3) y (8,0) con un átomo de hierro en su interior.

Los resultados muestran que en los sistemas híbridos SWCNT+Fe se produce un cambio en las propiedades de los nanotubos de carbono, debido a una transferencia de carga del Fe al SWCNT y la preferencia del Fe a enlazarse en la pared del SWCNT, haciendo que incluso el SWCNT zigzag semiconductor se vuelva conductor. A su vez, se nota una distorsión en la estructura magnética de los SWCNT. Esta modificación convierte al material híbrido en un potencial material electrocatalizador interesante para el estudio de reacciones químicas que se producen en las celdas de combustible.

Se plantea continuar este trabajo con una evaluación más detallada de magnetización local del sistema, y con el análisis de la adsorción de moléculas sencillas ( $H_2$  y  $O_2$ ) en la cara externa de los distintos nanotubos de carbono que presenten Fe insertados, de manera de analizar su capacidad como material electrocatalizador para celdas de combustible.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**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.

**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.