

R.E. Ambrusi<sup>a,b</sup>, M. Patrignani<sup>b</sup>, V. Gutierrez<sup>c</sup>, M.A. Volpe<sup>c</sup>, M.E. Pronsato<sup>a,b</sup>

a- IFISUR - Universidad Nacional del Sur - 8000 Bahía Blanca - Argentina. E-mail: ruben.ambrusi@uns.edu.ar

b- Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)

c- Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)

## Introducción

Los materiales basados en nanotubos de carbono (CNTs) poseen un amplio potencial de aplicaciones debido a su estructura electrónica y geometría unidimensional, entre las cuales se encuentra el almacenamiento de hidrógeno [1]. Estudios teóricos previos se centraron en CNTs microporosos, los cuales pueden no ser lo suficientemente realistas acerca de las interacciones presentes en sistemas experimentales donde los CNTs generalmente son mesoporosos [2]. Por otro lado, el efecto de metales de transición, como Rh y Pd, soportados en CNTs, sobre el incremento en la capacidad de adsorción de hidrógeno, fue previamente estudiado en nanotubos de pared simple (SWCNT) de diámetros inferiores a los 7 Å [3, 4]. Los resultados obtenidos generan una plataforma ideal para el modelado de estos fenómenos en CNTs con considerable mayor diámetro.

En el presente trabajo, se realizó un estudio teórico acerca la deposición de Rh y Pd sobre superficies carbonosas con diferentes radios de curvaturas, determinando la energía de unión y sitios más estables. La superficie carbonosa empleada como soporte de estos metales se estudió desde el punto de vista teórico y experimental, antes y después de funcionalizarla con grupos -OH(oxidrilo) y C-O-C(epoxi), lo cual es clave para realizar el anclaje de los metales que actúan activando la adsorción de H<sub>2</sub>.

## Metodología Teórica y Experimental

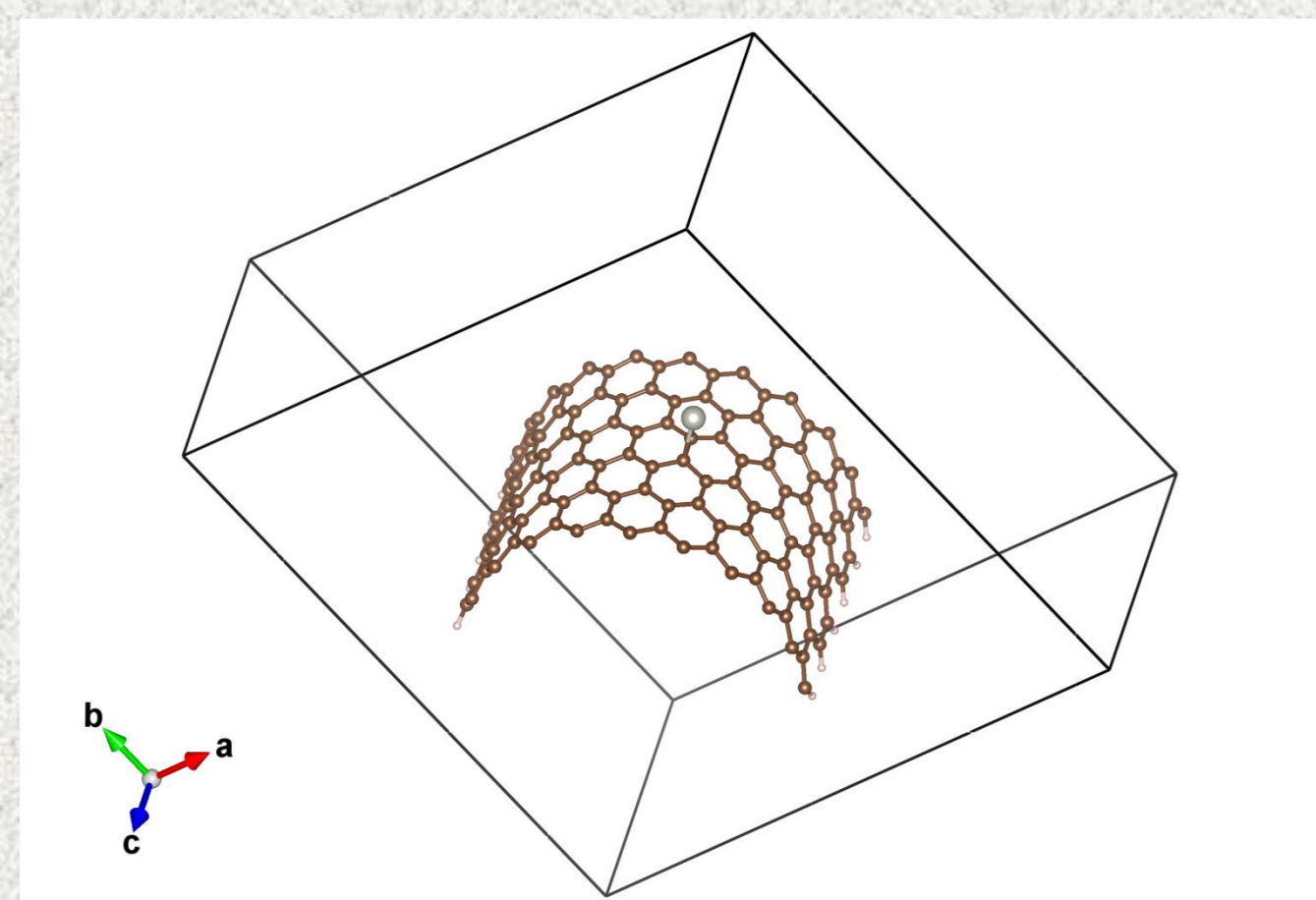
**Metodología Teórica:** Cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y de Dinámica de Red (LD) en el límite armónico fueron realizados usando Viena Ab-initio Simulation Package (VASP), que emplea ondas planas como conjunto de funciones de base y el método de la supercelda periódica, y el código PHONOPY respectivamente. Se utilizaron potenciales que aplican el método PAW (Projected-Augmented-Wave) junto con la aproximación del gradiente general (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). El método DFT-D2 de Grimme fue incluido para tener en cuenta las interacciones de van der Waals (vdW). Para los CNT, se utilizó una grilla de 1x1x4 *k*-points con método de Monkhorst-Pack para muestrear la zona de Brillouin, con una energía de corte E<sub>cut</sub>=400 eV y una convergencia dentro de los 1 meV. En los cálculos de frecuencias en grafeno se requirió una mayor exactitud, utilizando E<sub>cut</sub>=750 eV, 4x4x1 *k*-points para la relajación electrónica, y 41x41x1 *q*-points para la obtención de la densidad de estados (DOS) de fonones. Se emplearon modelos de Slabs con 12.79 Å del longitud y 30 Å de vacío en las direcciones perpendiculares al eje del nanotubo, incluyendo diferentes diámetros de nanotubos "zigzag" (n,0). Para el grafeno, se emplearon superceldas de parámetros de red de 17.22 y 9.84 Å y 20 Å de vacío para la obtención de los cálculos de frecuencias y bandas, densidad de estados de fonones y espectroscopía infrarroja (IR).

**Metodología Experimental:** Los CNTs fueron caracterizados mediante isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K, para determinar sus propiedades morfológicas en un equipo Nova Quanta chrome. Se realizó un desgasificación previa por 4 h a 150°C. Se llevaron a cabo espectros FTIR de los CNT antes y después de una funcionalización con HNO<sub>3</sub>.

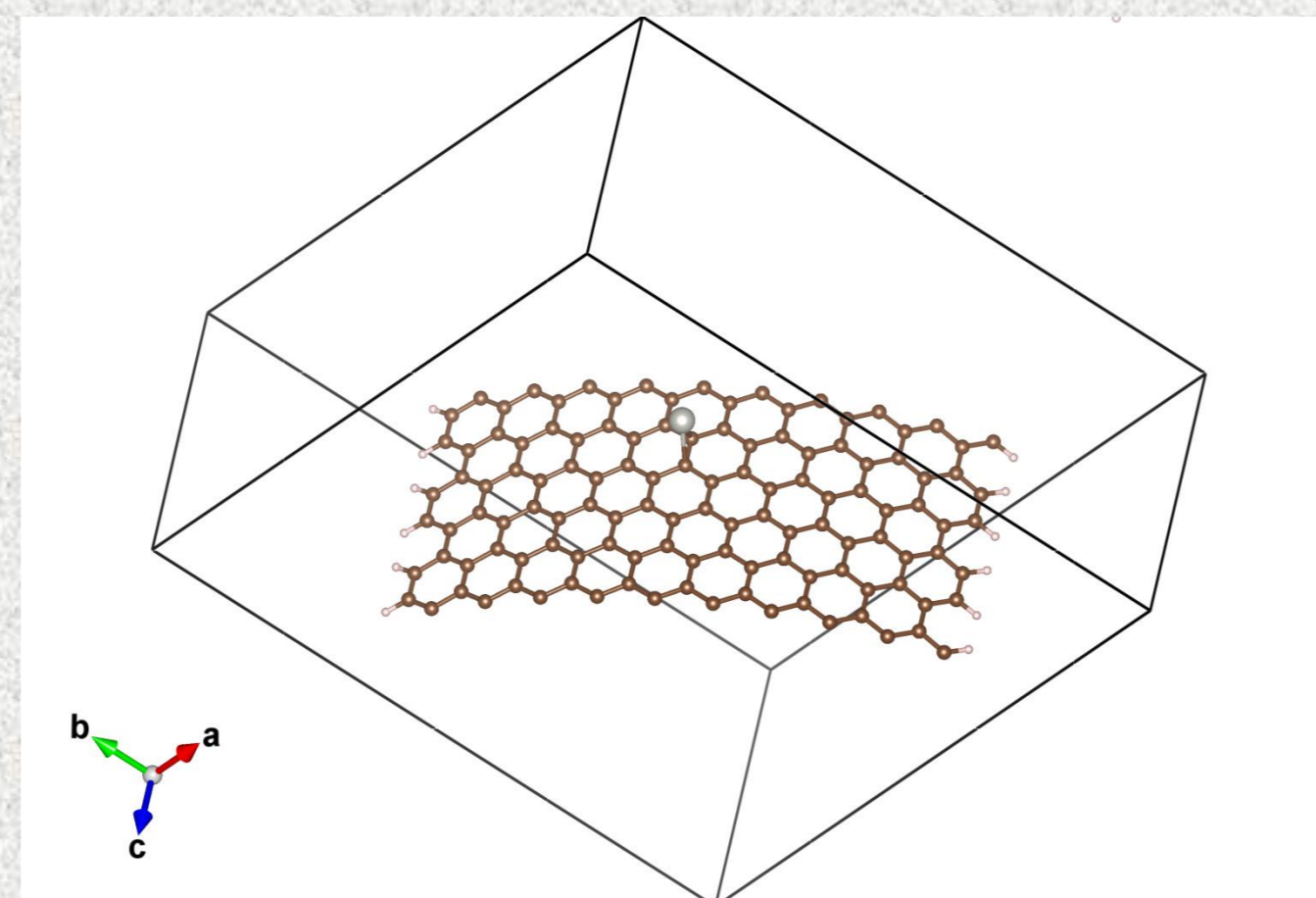
## Resultados y Discusión

Adsorción de átomos de Rh y Pd sobre superficies de carbono.

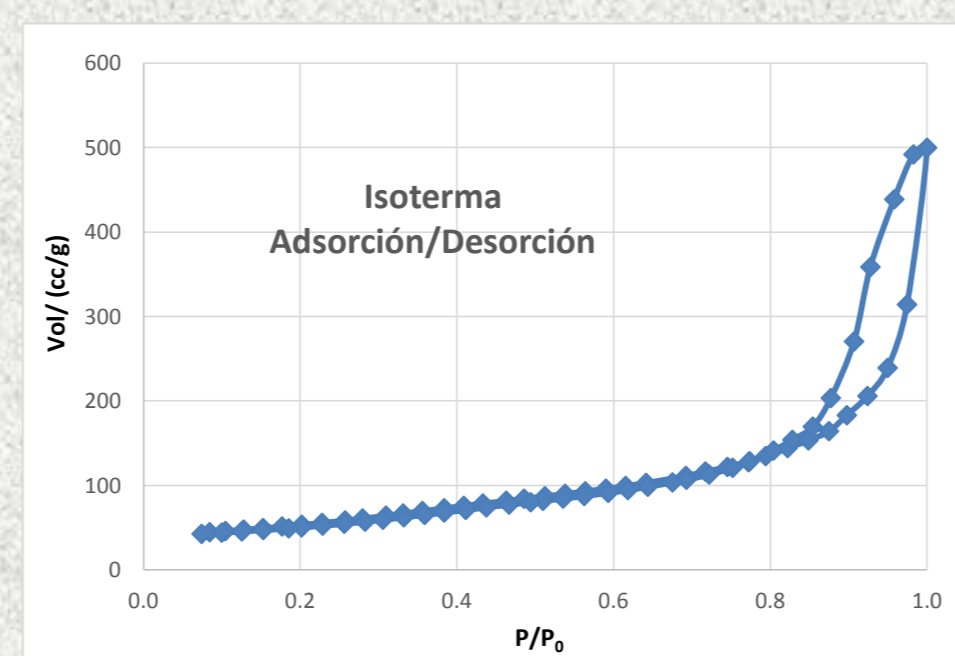
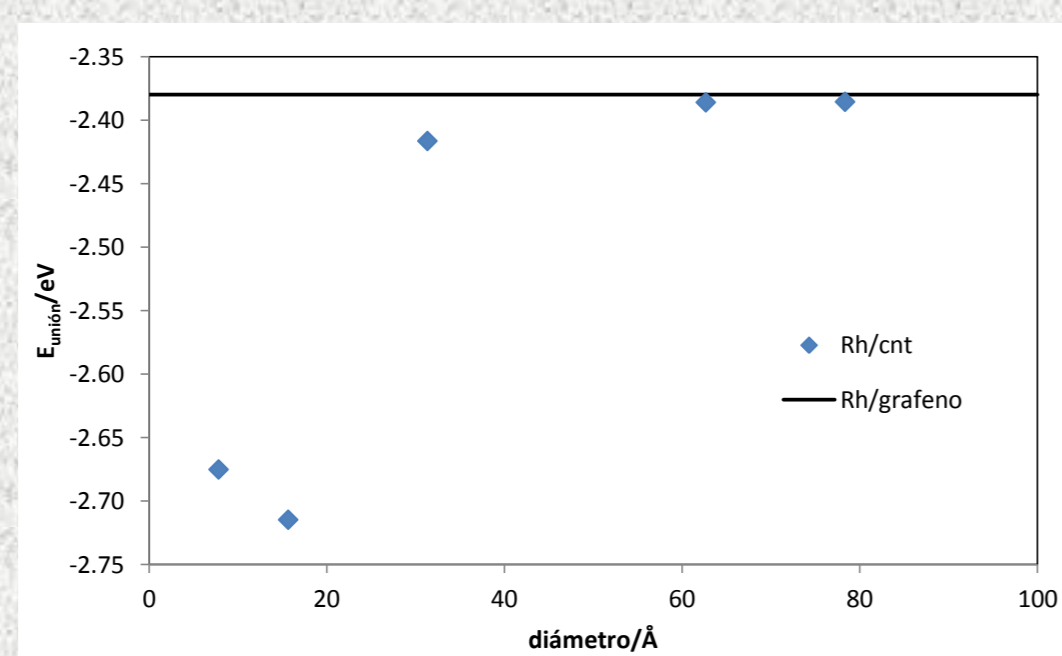
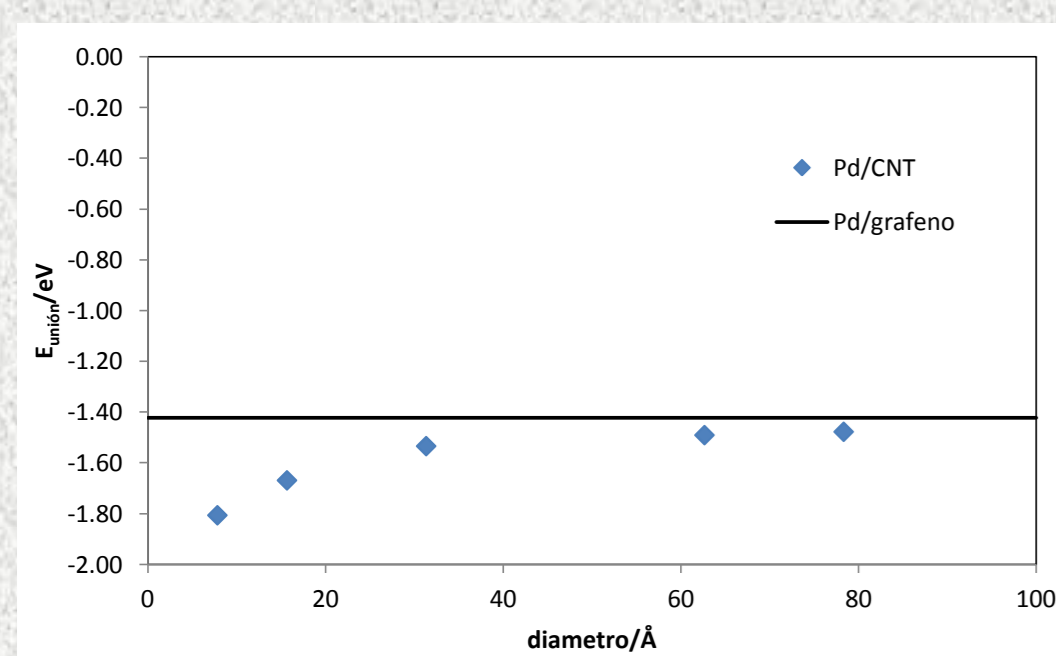
(20-0) D=16 Å



(80-0) D=63 Å

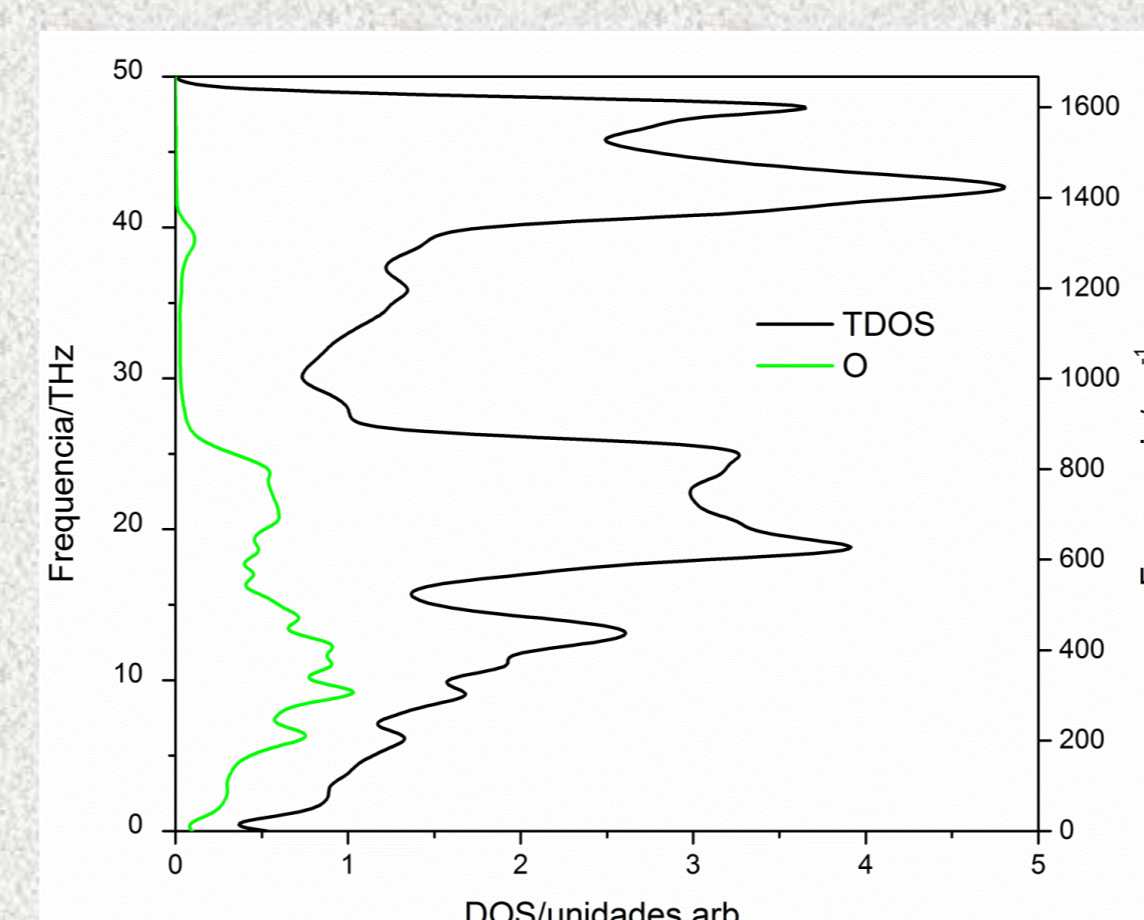
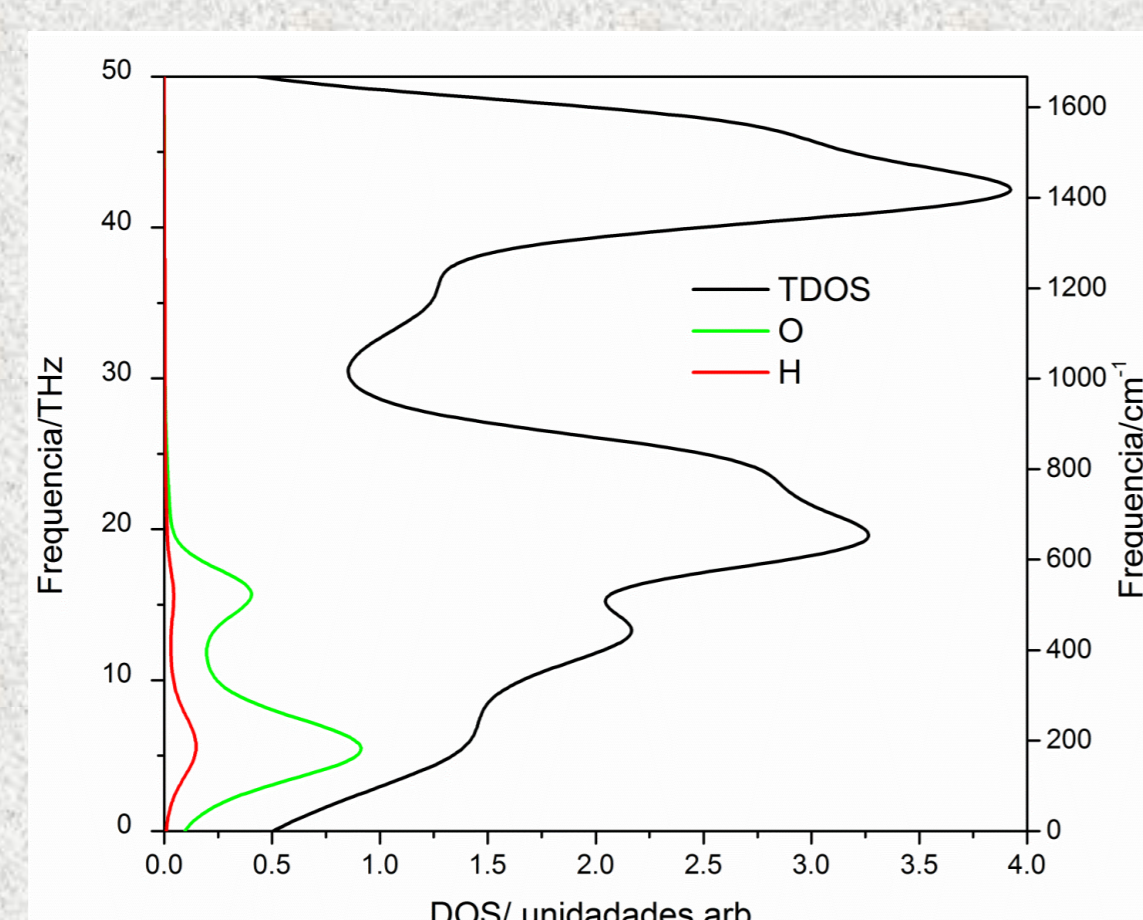
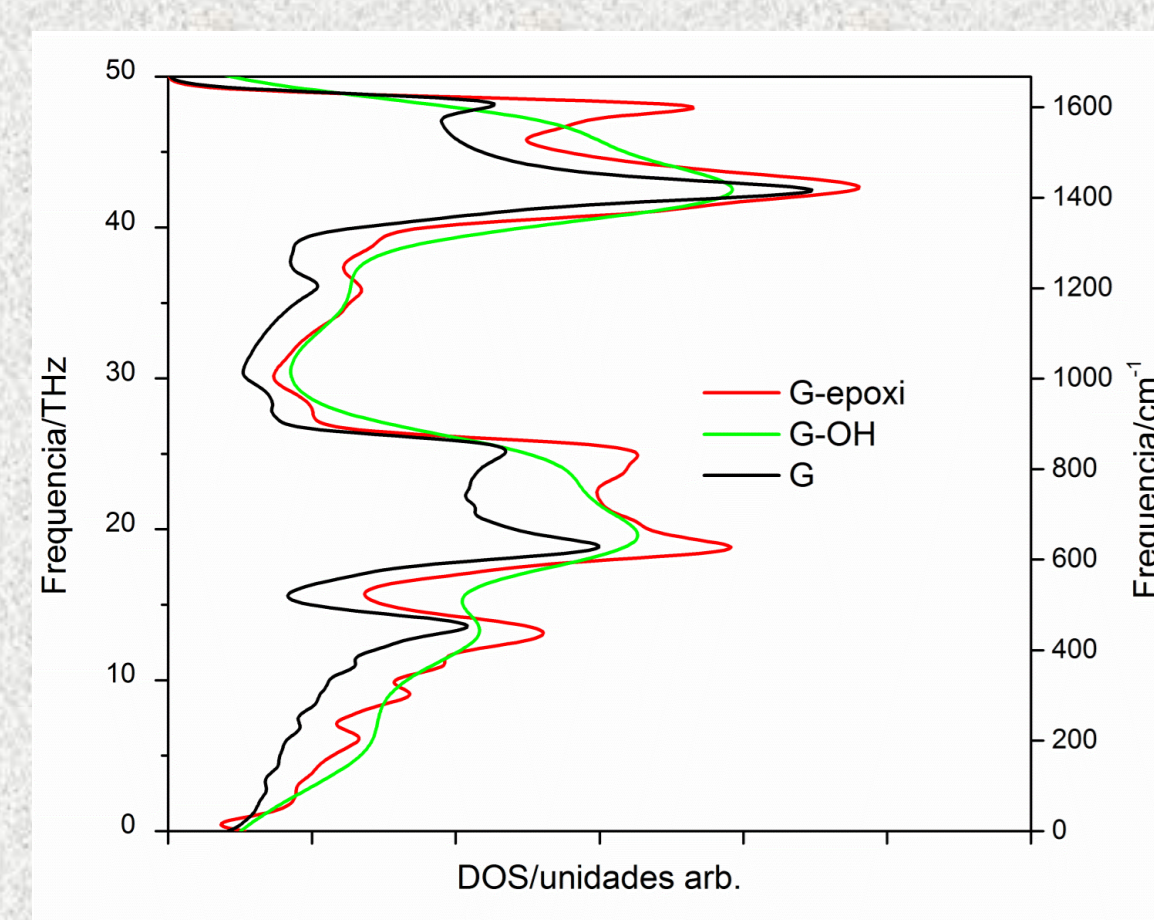


Se emplearon Modelos de slab periódicos en la dirección del eje del nanotubo para la adsorción de átomos de Rh y Pd sobre nanotubos "zigzag" de diferente diámetro obteniéndose la energía de unión de los mismos.



A partir de diámetros de 6.3 nm y 7.8 nm se halló que la energía de unión representa aproximadamente 0.25 % y menos del 4% respectivamente del valor del Rh y el Pd sobre grafeno. Por otro lado, se efectuó la medición experimental de sortometría de CNT pristino, obteniéndose una isoterma BET típica de material mesoporoso (ver figura). A partir de la rama de desorción se determinó la distribución de tamaños de poros, midiéndose un radio medio de poros de 18.5 nm. De la comparación de estos resultados, se observa que estas superficies presentan una curvatura suficientemente baja como para ser modeladas como grafeno. Adicionalmente, a través de espectros FTIR pudo observarse la funcionalización efectiva de la superficie del CNT mediante tratamiento con HNO<sub>3</sub>.

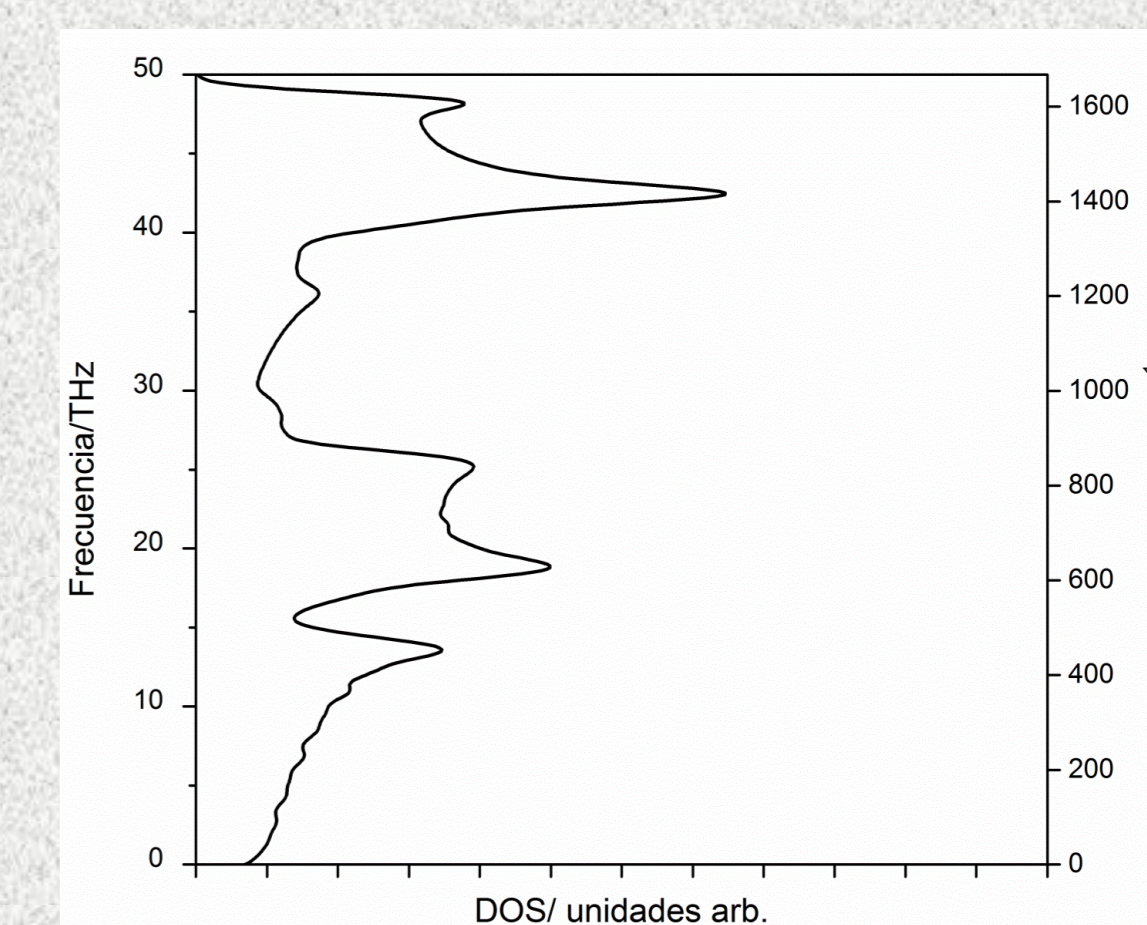
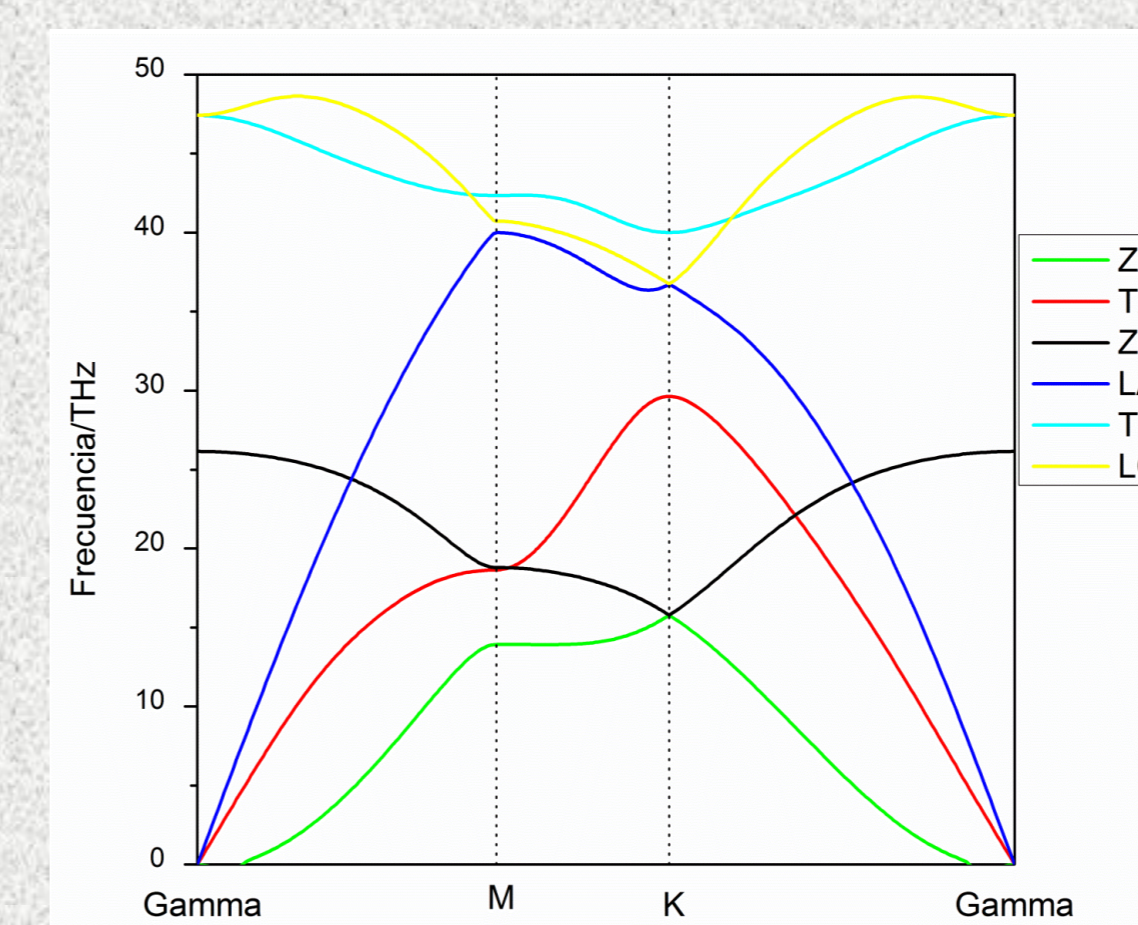
TDOS y PDOS de estados vibracionales del grafeno con grupo funcional oxidrilo y epoxi.



Se observan diferencias en la densidad de estados total (TDOS) al funcionalizar el plano basal del grafeno. A través de la densidad de estados proyectada se aprecia que el principal aporte para los grupos oxigenados ocurren aproximadamente por debajo de 20 THz y 30 THz para los grupos oxidrilo y epoxi respectivamente. Por lo tanto los cambios en TDOS se deben a cambios inducidos sobre los átomos C en torno al sitio del grupo funcional.

Cálculos de frecuencias de modos normales, densidad de estados de fonones y bandas obtenidos para el grafeno.

Para testear el modelo se calcularon las bandas acústicas (A) y ópticas (O), y la DOS de fonones del grafeno pristino en excelente concordancia con previos resultados publicados [5]. En gráfico de bandas, se observan las bandas longitudinales (L) y transversales (T), como también las bandas en dirección perpendicular al plano del grafeno (Z), que se encuentran desacopladas de las primeras.

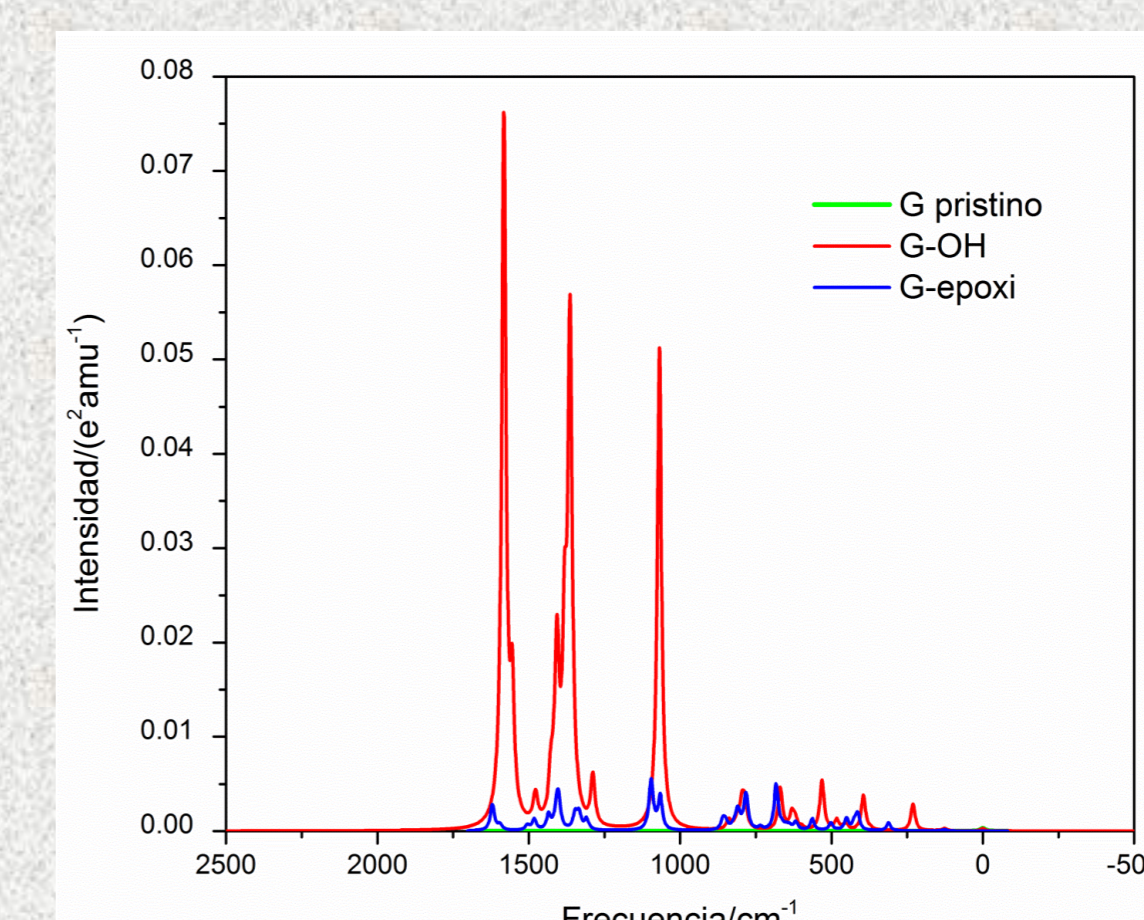


Las frecuencias de los modos normales calculados sobre el punto *Gamma* tienen una discrepancia inferior al 0.5 % para los modos 5 y 6, e inferior al 6% para el modo 4 con respecto a resultados experimentales [6, 7], estando también en buena correlación con respecto a otros cálculos teóricos obtenidos por método LD y Dinámica Molecular (MD) [8]. Los primeros tres modos corresponden a los modos acústicos de frecuencia nula.

Modo normal	Frecuencia				Dif.%
	DFT-LD/THz	DFT-LD/cm <sup>-1</sup>	Exp./cm <sup>-1</sup>	MD-LD	
1	0.00	0.00	-	0.00	-
2	0.00	0.00	-	0.00	-
3	0.00	0.00	-	0.00	-
4	26.14	871.97	822.84	820.20	5.97
5	47.41	1581.52	1577.75	1511.82	0.24
6	47.41	1581.52	1577.75	1511.82	0.24

\* Cálculos DFT-LD realizados en este trabajo.

Espectros IR teóricos del grafeno pristino y funcionalizado.



Entre los modos activos en el IR se puede distinguir la banda a 1066 cm<sup>-1</sup> y 1096 cm<sup>-1</sup> que corresponden al balanceo y aleteo respectivamente de los enlaces C-O-C. Por otro lado, la banda a 1069 cm<sup>-1</sup> y 1364 cm<sup>-1</sup> corresponde a la flexión balanceo del grupo -OH y el estiramiento O-H respectivamente. En estas bandas hay también aportes de estiramientos C-C, los cuales resultan la principal contribución en las frecuencias a 1583 cm<sup>-1</sup> y a 1404 cm<sup>-1</sup> para G-OH y G-epoxi respectivamente. Las mismas son inducidas por la presencia de los grupos funcionales, debido a que no se observan para el grafeno pristino.

## Conclusiones

Mediante cálculos DFT de energías de unión del Rh y Pd sobre superficies carbonosas de diferente curvatura, se mostró la posibilidad de modelar soportes carbonosos de CNTs mesoporosos mediante cálculos basados en grafeno.

Adicionalmente, mediciones de isotermas BET de CNT experimentales permitieron determinar el carácter mesoporoso de estas estructuras. Por lo tanto, el modelado de las mismas y su funcionalización podrían realizarse a partir de cálculos con grafeno. Además, fue posible verificar mediante espectroscopía FTIR la funcionalización de los CNTs mediante tratamiento con ácido.

Las frecuencias normales, bandas y densidad de estados de fonones del grafeno pristino obtenidos se compararon con mediciones experimentales y cálculos previos reportados en literatura, encontrándose una excelente concordancia. Por lo tanto, el modelo se extendió y utilizó para predecir las bandas IR esperadas de superficies carbonosas con grupos oxidrilo y epoxi, determinándose a qué tipo de vibración corresponden como también su interpretación en base a resultados de DOS y PDOS vibracionales.

Se plantea continuar este estudio llevando a cabo la deposición de Rh y Pd a partir de sus respectivos acetilacetatos en superficies de CNT funcionalizados así como también su caracterización mediante FTIR y otras espectroscopías.

## Referencias

- [1] Ye, Y. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 2307-2309
- [2] A.J. Lachawiec, Jr., G. Qi, and R.T. Yang, *Langmuir*, **2005**, 21, 11418-11424
- [3] C. R. Luna, V. Verdinelli, E. Germán, H. Seitz, M. A. Volpe, C. Pistonesi and Paula V. Jasen, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(23), 13238-13247
- [4] L. Xiao, W. Chu, W. Sun, Y. Xue and C. Jiang, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2017**, 33(3), 422-429
- [5] Xu-J. Ge, Kai-L. Yao and Jing-T. Lü, *Phys. Rev. B*, **2016**, 94, 165433
- [6] M. Endlich, H.P.C. Miranda, A. Molina-Sánchez, A. L. Wirtz and J. Kröger, *Ann. Phys.*, **2014**, 526, 372-380
- [7] A. Politano, A.R. Marino, D. Campi, D. Farias, R. Miranda and G. Chiarello Carbon, **2012**, 50, 4903-4910
- [8] P. Anees, M.C. Valsakumar and B.K. Panigrahi, *2D Mater*, **2015**, 2, 035014