

A. J. González F^{1*}, V. Orazi², J. M. Marchetti³, I. López Corral¹

¹Instituto de Química del Sur (UNS-CONICET), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina; ²Instituto de Física del Sur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina; ³Faculty of Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Norway.

*alejandro.gonzalezfa@uns.edu.ar

Introducción

El **sulfuro de carbonilo (COS)** es el compuesto volátil azufrado más abundante en la atmósfera, siendo capaz de causar serios riesgos en la salud. En este trabajo hemos evaluado mediante métodos computacionales la posibilidad de emplear **nanotubos de carbono dopados con platino (Pt/SWCNT)**, con el fin de contribuir al estudio de nuevos materiales para el *monitoreo y control de este gas*.

En primer lugar se obtuvieron las geometrías preferenciales de adsorción, para luego realizar un análisis de enlace a través de valores de **población de solapamiento (OP)** y **orden de enlace (BO)**. Finalmente se evaluaron **densidades de estados (DOS)** y transferencias de carga una vez producida la adsorción de COS sobre el nanotubo decorado.

Métodos computacionales

El estudio se llevó a cabo por medio de la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)** aplicando el código **Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)**. Se eligió el funcional de correlación-intercambio **PBE-GGA**. Se incluyeron fuerzas de van der Waals a través del funcional **vdW-DF**, aplicado previamente para describir sistemas similares [1].

Resultados

Geometrías evaluadas

- Se obtuvieron 4 configuraciones COS/Pt/SWCNT finales luego de la optimización geométrica (Figura 1).
- Se comprobó que las configuraciones 1 y 2 son energéticamente más estables, mientras que la cuarta geometría resultó mucho menos probable. Por lo tanto, el análisis de las propiedades electrónicas y de enlace se realizó sólo sobre las geometrías 1, 2 y 3.

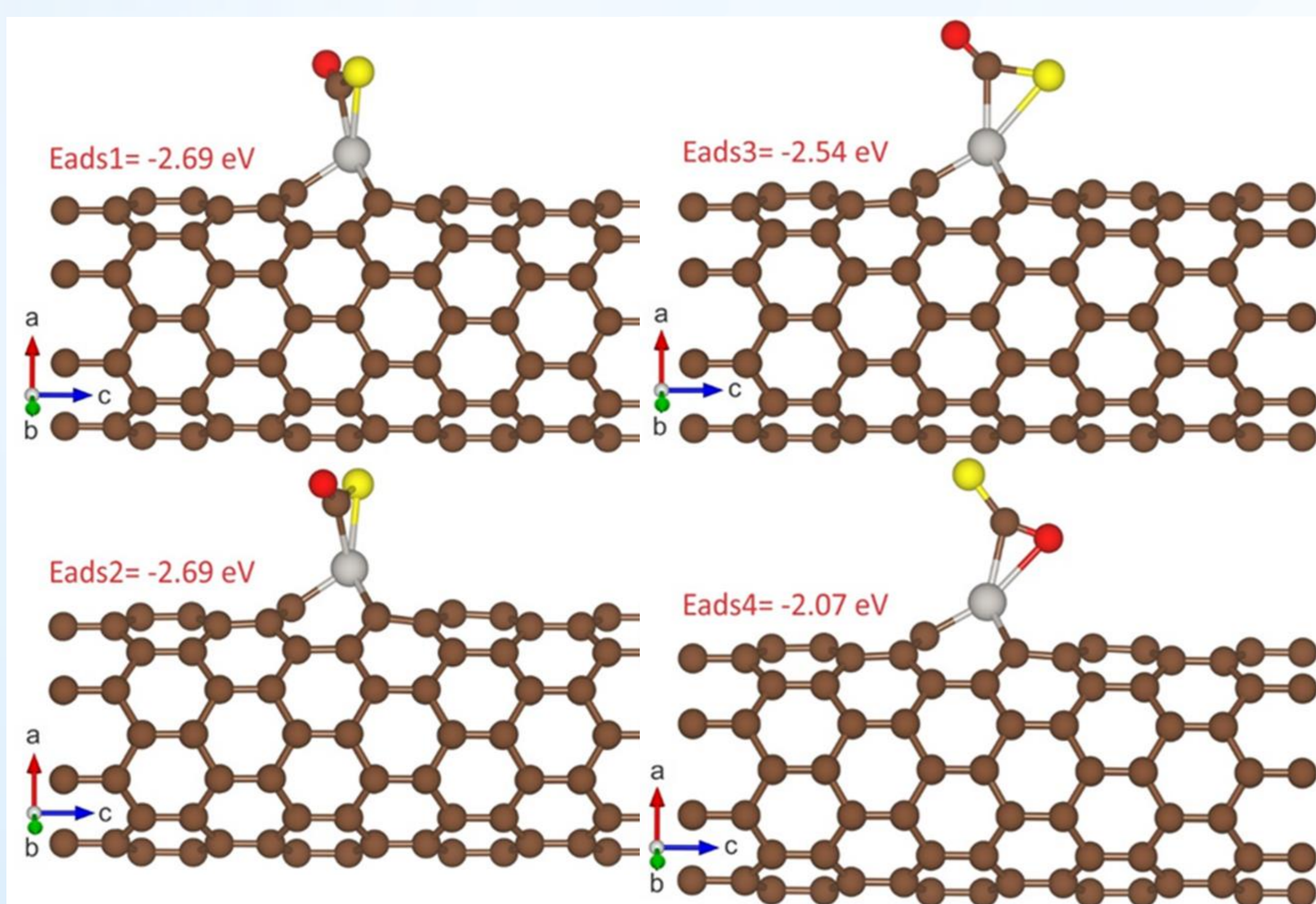


Figura 1: Geometrías finales alcanzadas junto con sus respectivas energías de adsorción. En color marrón los átomos de carbono, en gris los de platino, en rojo los de oxígeno y en amarillo los de azufre.

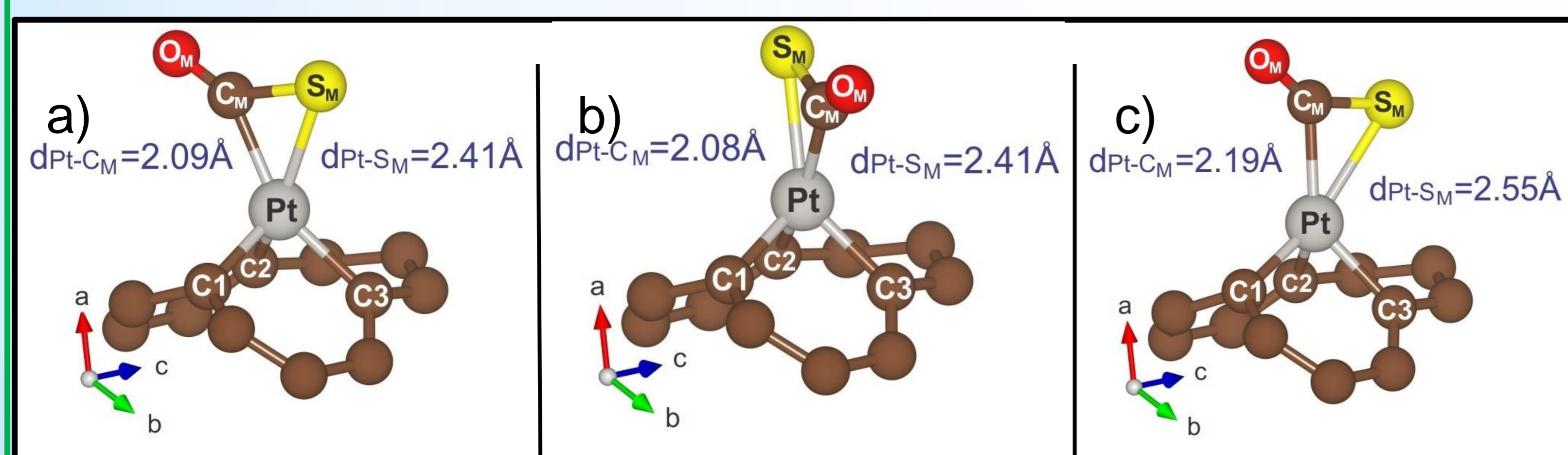


Figura 2: Numeración de los principales átomos involucrados en el proceso de adsorción junto con las distancias de enlace entre superficie y molécula. a) Geometría 1; b) Geometría 2; c) Geometría 3.

Densidad de estados

- La adsorción de COS no produce cambios significativos en el valor de energía de banda prohibida (band gap) de las geometrías 1 y 2, mientras que para la geometría 3 se observa un incremento del 40%.
- En las PDOS obtenidas (Figura 4b y 4c) se observan fuertes superposiciones entre el orbital d del átomo de Pt (azul) y los orbitales de la molécula de COS (rojo), lo cual indica una importante hibridación entre ambos.

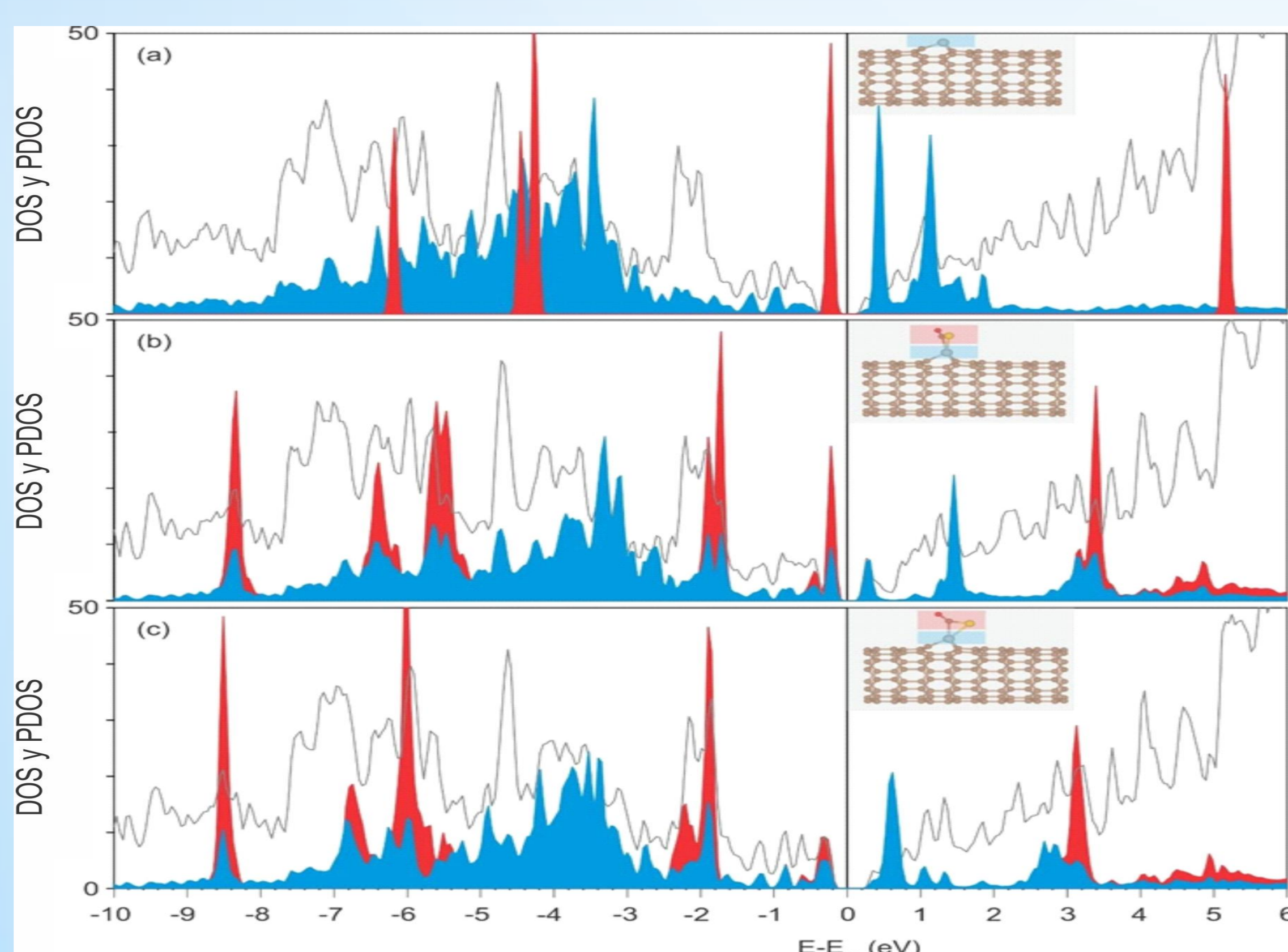


Figura 4: a) DOS total para Pt/SWCNT (gris). b) DOS total para la geometría 1 de COS/Pt/SWCNT (gris). c) DOS total para la geometría 3 de COS/Pt/SWCNT (gris). En cada figura se muestra PDOS para Pt (azul) y PDOS para COS adsorbido o aislado (rojo). El nivel de Fermi está fijado en 0 eV en todas las curvas.

Población de solapamiento (OP)

- Se obtuvieron mayores valores de OP para los nuevos enlaces formados en las geometrías 1 y 2, en concordancia con la tendencia en las energías de adsorción.
- Se registró un notorio debilitamiento en los enlaces Pt-C del adsorbente luego de la interacción con el gas, con una disminución de hasta -14,26% en los valores de OP.
- El enlace de COS más afectado luego de la adsorción es C_M-O_M, con una disminución de hasta -33,98%.

Enlace	COS aislado	Pt/SWCNT	COS/Pt/SWCNT					
			Geometría 1		Geometría 2		Geometría 3	
	OP	OP	OP	variación (%)	OP	variación (%)	OP	variación (%)
Pt-C1	—	0.76	0.68	-9.74	0.68	-9.90	0.71	-6.09
Pt-C2	—	0.61	0.57	-6.38	0.52	-14.78	0.55	-9.68
Pt-C3	—	0.61	0.52	-14.26	0.57	-6.62	0.53	-12.50
C _M -S _M	1.18	—	0.78	-33.89	0.77	-35.14	0.92	-22.60
C _M -O _M	1.26	—	1.26	-0.01	1.26	-0.18	1.25	-0.78
Pt-C _M	—	—	0.51	—	0.51	—	0.42	—
Pt-S _M	—	—	0.50	—	0.52	—	0.37	—

Tabla 1: Valores de OP obtenidos para los principales enlaces estudiados

Orden de enlace (BO)

- El Pt es el átomo que reporta mayor cambio en el valor de BO durante el proceso de adsorción, especialmente en las geometrías 1 y 2, con aumentos de hasta 28,32%.
- En el nanotubo, C1 es el átomo más afectado durante la adsorción, con cambios en su BO de 3,78% en las geometrías 1 y 2.

Átomo	COS aislado	Pt/SWCNT	COS/Pt/SWCNT					
			Geometría 1		Geometría 2		Geometría 3	
	BO	BO	BO	variación (%)	BO	variación (%)	BO	variación (%)
Pt	—	3.46	4.43	27.77	4.44	28.32	4.12	18.82
C1	—	4.00	3.85	-3.78	3.85	-3.78	3.88	-3.18
C2	—	3.96	3.85	-2.99	3.86	-2.64	3.88	-2.15
C3	—	3.96	3.87	-2.34	3.85	-2.99	3.89	-1.94
C _M	—	4.17	4.10	-1.78	4.08	-2.20	4.18	0.16
O _M	—	2.19	2.22	1.21	2.21	1.06	2.20	0.25
S _M	—	2.06	2.03	-1.40	2.02	-1.90	2.15	4.22

Tabla 2: Valores de BO obtenidos para los principales átomos analizados.

Densidad de carga

- El análisis de densidad electrónica muestra una transferencia de carga desde el adsorbente hacia la molécula.
- Los átomos de C y S del adsorbato redistribuyen su carga electrónica para formar nuevos enlaces con el Pt del nanotubo decorado.

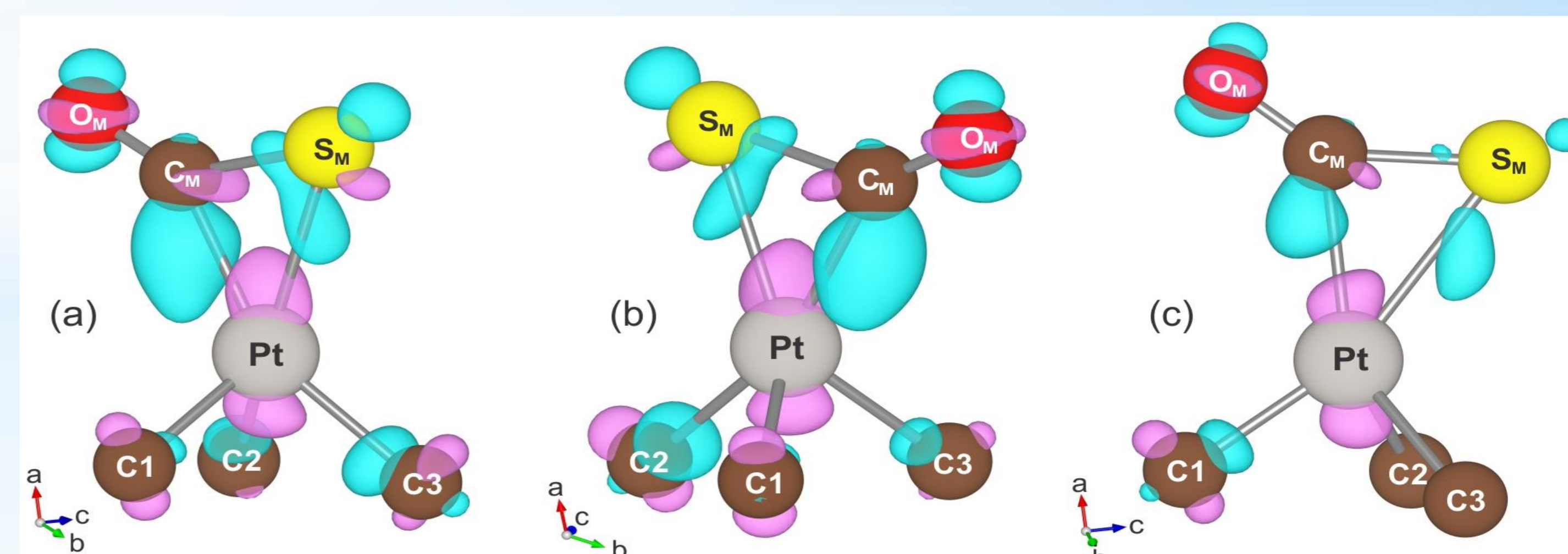


Figura 3: Isosuperficies antes (rosa) y después (celeste) de la adsorción de COS. a) Geometría 1; b) Geometría 2; c) Geometría 3.

Conclusiones

- Existe una intensa interacción entre Pt/SWCNT y COS, con formación de fuertes enlaces entre los átomos de Pt del adsorbente y de S y C de la molécula, cuyos orbitales experimentan una marcada hibridación.
- Durante la adsorción se genera una importante redistribución de cargas entre dichos átomos, la cual conduce a la formación de nuevos enlaces.
- El estudio realizado sugiere que el sistema Pt/SWCNT posee potencial uso como adsorbente y sensor de COS.

Referencias:

[1] A. J. González F¹, V. Orazi, E. González, A. Juan, I. López Corral, Appl. Surf. Sci., 423 (2017) 542.

Agradecimientos: SGCyT-UNS (PGI 24/Q103), CONICET, UNINETT Sigma2 (Noruega).