

ESTUDIO AB-INITIO SOBRE DIFERENTES MECANISMOS PARA MODIFICAR LA  
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO HACIA EL GAS CO<sub>2</sub> .

AURA SOFÍA MERLANO MANOTAS

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MEDELLÍN

2016

ESTUDIO AB-INITIO SOBRE DIFERENTES MECANISMOS PARA MODIFICAR LA  
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO HACIA EL GAS CO<sub>2</sub> .

AURA SOFÍA MERLANO MANOTAS

Trabajo de grado para optar al título de: Magister en Ingeniería

Director:

ÁNGEL RODRIGO SALAZAR MARTÍNEZ

Doctor en ciencias naturales (Física)

Asesor:

ANDRÉS MANUEL GARAY TAPIA

Doctor en Ciencias con Especialidad en Materiales

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MEDELLÍN

2016

Septiembre 8 2016

Aura Sofía Merlano Manotas

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

---

## DEDICATORIA

*A mi mamá.*

*“Aprender es lo único de lo que la mente nunca se cansa, nunca teme y nunca se arrepiente”.*

*Leonardo da Vinci*

## **AGRADECIMIENTOS**

Estoy especialmente agradecida con el profesor Ángel Salazar, quien dirigió el presente trabajo, por su ayuda y constante apoyo.

Al profesor Andrés Garay, por su buen consejo quién me ayudó a superar muchos de los problemas que se plantearon en este trabajo.

Expreso mi profundo agradecimiento a la Universidad Pontificia Bolivariana- Sede Medellín por la beca pasantía para la financiación de la maestría.

A COLCIENCIAS por el apoyo financiero a través de las Convocatorias Nacionales de Jóvenes Investigadores e Innovadores 617 de 2013 y 645 2014.

## CONTENIDO

Agradecimiento .....	5
Índice de Figuras.....	8
Índice de Tablas .....	10
Resumen .....	11
Introducción .....	12
<b>CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.....</b>	<b>14</b>
1.1 Estado del Arte .....	14
1.2 Objetivos .....	18
1.2.1 Objetivos General .....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 Metodología.....	18
<b>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>20</b>
2.1 Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) .....	20
2.2 Generalidades sobre los nanotubos de carbono (CNTs) .....	23
2.2.1 Defectos topológicos en CNTs .....	25
2.2.2 Dopaje de átomos metálicos en CNTs .....	26
2.3 Generalidades de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) .....	27
2.4 Código VASP (Vienna Ab initio Simulation Package.....	30
<b>CAPITULO 3: RESULTADOS COMPUTACIONALES .....</b>	<b>31</b>
3.1 Resultados y Análisis .....	31
3.1.1 Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo prístino (6,6) .....	37
3.1.2 Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo (6,6) con defecto de MV .....	38

3.1.3 Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo (6,6) con defecto de SW .....	40
3.1.4 Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo (6,6) dopado con Al .....	42
3.1.5 Adsorción de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo (6,6) dopado con B .....	43
<b>CAPITULO 4</b> .....	<b>45</b>
Conclusiones y perspectivas .....	45
Bibliografía .....	47

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1</b> Principales Gases de Efecto Invernadero (GEI).....	21
<b>Figura 2</b> Emisiones globales anuales de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) antropogénico (gigatoneladas de CO <sub>2</sub> equivalente al año, Gt de CO <sub>2</sub> por año) a partir de la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento, la silvicultura y otros usos de la tierra, 1750–2011 .....	22
<b>Figura 3</b> Emisiones de dióxido de carbono por sectores de generación en Colombia .....	23
<b>Figura 4</b> Tipos de CNTs de acuerdo a la quiralidad .....	24
<b>Figura 5</b> a) Monovacancia, b) Stone-Wales.....	26
<b>Figura 6</b> Número de publicaciones por año (1975-2014) sobre los temas ("funcional de la densidad" o "DFT"). El recuadro muestra los datos de cerca de 1.990 en escala ampliada. ....	28
<b>Figura 7</b> Estructuras optimizadas del CNT (6,6) con a) defecto de MV, b) defecto de SW. ....	32
<b>Figura 8</b> Estructuras optimizadas del CNT (6,6) dopado con a) B y b) Al.....	32
<b>Figura 9</b> Posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> sobre el nanotubo prístino (6,6) .....	33
<b>Figura 10</b> Posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> sobre el CNT (6,6) con MV. ....	34
<b>Figura 11</b> Diagrama esquemático de las posiciones de la molécula de gas sobre el CNT (6,6) con SW .....	34
<b>Figura 12</b> Posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> sobre el CNT (6,6) con SW .....	35
<b>Figura 13</b> Posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> sobre el CNT (6,6) dopado con Al.....	35
<b>Figura 14</b> Posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> sobre el CNT (6,6) dopado con B.....	36

<b>Figura 15</b> Estructura optimizada del CNT (6,6) puro y el CO <sub>2</sub> ubicada inicialmente en el punto central de un enlace carbono-carbono y orientada paralelamente a la dirección longitudinal del nanotubo. a) Vista frontal y b) Vista lateral.....	38
<b>Figura 16</b> Estructura optimizada del CNT (6,6) con MV y molécula de CO <sub>2</sub> molécula ubicada inicialmente en el sitio vacante y orientada paralelamente a la dirección longitudinal del nanotubo. a) Vista frontal y b) Vista lateral .....	36
<b>Figura 17</b> Distribución de carga para el CNT (6,6) con MV y molécula de CO <sub>2</sub> después de la relajación. La molécula se encuentra inicialmente por encima del sitio vacante y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. a) Vista frontal y b) lateral.....	39
<b>Figura 18</b> Estructura de bandas y DOS cerca del nivel de Fermi de a) CNT (6,6) prístino b) CNT (6,6) con MV y c) CNT (6,6) con MV y la molécula de CO <sub>2</sub> por encima del sitio vacante y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo .....	40
<b>Figura 19</b> Estructura optimizada del CNT (6,6) con SW y la molécula de CO <sub>2</sub> ubicada inicialmente sobre el enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. a) Vista frontal y b) Vista lateral.....	41
<b>Figura 20</b> Distribución de carga para el CNT (6,6) con SW y la molécula de CO <sub>2</sub> después de la relajación. La molécula se encuentra inicialmente por encima del enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. a) Vista frontal y b) Vista lateral .....	41
<b>Figura 21</b> Estructura de bandas y DOS cerca del nivel de Fermi de <b>a)</b> CNT (6,6) prístino <b>b)</b> CNT (6,6) con SW y <b>c)</b> CNT (6,6) con SW y molécula de CO <sub>2</sub> por encima del enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo.....	42
<b>Figura 22</b> Estructura optimizada del CNT (6,6) con Al y la molécula de CO <sub>2</sub> ubicada inicialmente sobre el enlace C-C y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. <b>a)</b> Vista frontal y <b>b)</b> Vista lateral .....	43
<b>Figura 23</b> Estructura optimizada del CNT (6,6) con B y la molécula de CO <sub>2</sub> ubicada inicialmente sobre un hexágono y perpendicular a la dirección longitudinal del nanotubo. <b>a)</b> Vista frontal y <b>b)</b> Vista lateral .....	44

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1</b> Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) prístino y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	37
<b>Tabla 2</b> Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) con defecto de MV y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	38
<b>Tabla 3</b> Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) con defecto de SW y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	40
<b>Tabla 4</b> Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) dopado con Al para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	42
<b>Tabla 5</b> Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) dopado con B para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	43

## RESUMEN

El presente trabajo involucra estudios teóricos y computacionales cruciales en nanotecnología, los cuales representan una herramienta versátil a la hora de estudiar las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales. Estos se desarrollarán a partir de cálculos de primeros principios (*ab-initio*) basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)[1] usando el paquete computacional VASP. El trabajo está orientado a estudiar la influencia de los defectos y el dopaje en la capacidad de detección de un nanotubo de carbono para ser usado como posible material base de un sistema o dispositivo para el almacenamiento y fabricación de sensores de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

El propósito de esta investigación está orientado particularmente a la exploración del nanotubo tipo sillón (o en inglés *armchair*) (6,6) hacia el CO<sub>2</sub>. En primer lugar, se usará la sustitución de átomos de carbono por átomos de aluminio (Al) y boro (B), luego la introducción de dos tipos de defectos: el Stone-Wales (SW) y la monovacancia (MV). Se estudian las energías de adsorción para determinadas posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub> en la superficie del nanotubo de carbono. Además, se realizaron cálculos de la estructura de bandas, densidad de estados y distribución de carga para los sistemas con resultados más satisfactorios. Con este trabajo, se determina cuál de los diferentes tipos de sistemas podría aumentar su sensibilidad hacia el CO<sub>2</sub>. Se espera que los resultados aquí presentados podrían sean de interés significativo para la detección o el almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

**PALABRAS CLAVE:** Cálculos DFT, Dopaje, Dióxido de Carbono, nanotubos de carbono, monovacancia, Stone-Wales, adsorción.

## INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años, la investigación en nanociencia y nanotecnología ha estado orientada a materiales a base de carbono con múltiples dimensionalidades, entre ellos se destacan los nanotubos de carbono (CNTs) [2]. La fascinación hacia los alótropos del carbono se debe esencialmente a sus características físico-químicas únicas, tales como sus altas propiedades de transporte electrónico y estabilidad térmica, etc [3]. Este tipo de nanomateriales dirigen la ingeniería y la ciencia de los materiales al desarrollo de nuevos compuestos que superan los límites de los materiales convencionales y potencializan las tecnologías ya existentes. Tales nanoestructuras poseen aplicaciones en los campos de la electrónica [4], la fotónica [5], la optoelectrónica [6], entre muchas otras. Por esta razón, la comunidad científica ha centrado buena parte de su atención en los nanotubos de carbono, sistemas ligeros y huecos que pueden pensarse como hojas de grafeno enrolladas cilíndricamente.

Los nanotubos de carbono han surgido recientemente como una de los tipos más importantes de los nanomateriales que tienen un enorme potencial incluso para desencadenar la próxima generación de sensores. Actualmente, más de 100 empresas de todo el mundo se dedican a la fabricación de CNTs y se espera que este número aumente a más de 200 en los próximos cinco años, al mismo tiempo, hay más de 1.000 empresas y universidades que participan activamente en la investigación y desarrollo de los CNTs [7]. En la actualidad, éstos representan un 28% de la demanda global de los nanomateriales. En términos de capacidad de producción, las principales regiones son Asia y el Pacífico, seguidos por América del Norte y la Unión Europea [8].

Los nanotubos de carbono son materiales prometedores debido a sus propiedades estructurales y electrónicas altamente sensibles a los cambios en ambientes químicos, alta relación superficie-volumen y la alta estabilidad química y térmica. Estas características y algunos beneficios como el bajo consumo de energía, operación a temperatura ambiente y reducción de tamaño y peso, los hacen adecuados y de alto rendimiento para la detección de sustancias químicas [10-14].

La tecnología de detección de gases a partir de nanotubos de carbono se perfila como una de las aplicaciones más prominentes en sistemas inteligentes y está recibiendo cada vez más atención en la industria y el mundo académico por la creciente preocupación ambiental, la detección y el seguimiento de CO<sub>2</sub> liberado durante los procesos industriales [11]. Es por ello que la aplicación de sensores de gases basados en nanoestructuras en el área de control medioambiental constituye un aporte científico y tecnológico para la ingeniería del país.

No obstante, muchas investigaciones indican que los nanotubos puros muestran alta sensibilidad sólo por un pequeño número de gases [12] y por lo general no son capaces de diferenciar eficazmente entre diferentes moléculas de gas ya que su hibridación  $sp^2$  se caracteriza por una baja reactividad química con el entorno molecular [17-19]. Ahora bien, en nanotubos con diámetros inferiores a 1 nm no existe una hibridación  $sp^2$  perfectamente pura debido a los efectos de curvatura [15]. Existen diversos mecanismos para modificar las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono puros y alterar su capacidad de detección hacia determinados gases. Entre varios métodos usados para este fin, la presente investigación se enfoca en la introducción de defectos [20- 21]; y el dopaje [22-24].

Este trabajo responde a la gran demanda que la investigación en nanotecnología ha tenido durante la última década usando uno de los enfoques más promisorios actualmente, los cálculos de primeros principios o *ab-initio*, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La predicción teórica de las estructuras moleculares es muy valiosa para explorar sus propiedades físicas y químicas y de esta manera determinar la viabilidad de algunas de sus potenciales aplicaciones.

El estudio está limitado al estudio de la sensibilidad de un nanotubo ante la molécula de  $CO_2$ , dado el aumento significativo de las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera en los últimos años. En 2012 la concentración de  $CO_2$  (394 partes por millón en volumen, o ppmv) fue 40% más alta que a mediados de 1800, con un promedio con un crecimiento medio de 2 ppmv/año en los últimos diez años [20]. Algunas actividades humanas están contribuyendo al cambio climático, principalmente por la liberación de cantidades excesivas de  $CO_2$  y otros gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera. El  $CO_2$  se encuentra en la naturaleza como parte del ciclo del carbono [25-28], no obstante, las emisiones antropogénicas como la quema de combustibles fósiles y los cambios en el uso del suelo han causado que su concentración aumente de manera exponencial desde la revolución industrial[22].

Teniendo presente las posibilidades físicas de los nanotubos como tecnología de detección, esta tesis se enfoca en un estudio computacional sobre la sensibilidad de nanotubos de carbono armchair (6,6) puros, dopados y con defectos hacia el  $CO_2$ . La investigación se enfoca específicamente en el estudio de las diferentes orientaciones y posiciones de la molécula de  $CO_2$  alrededor de la superficie de los nanotubos. Finalmente, se espera que el estudio de las propiedades electrónicas de estos sistemas puede conducir al desarrollo y diseño de nano dispositivos para la detección de  $CO_2$ .

El resto del trabajo se organiza de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se exponen los fundamentos teóricos relacionados con el tema de investigación, incluyendo generalidades sobre los nanotubos de carbono, las emisiones de dióxido de carbono y la Teoría del Funcional de la Densidad. En el Capítulo 3 se analizan los resultados alcanzados y en el Capítulo 4 finalmente se muestran las conclusiones y perspectivas del trabajo.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 ESTADO DEL ARTE

Los nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes*, CNTs) son un alótropo del carbono, poseen una estructura cilíndrica con un diámetro del orden de nanómetros y longitud de micrómetros hasta centímetros, son ligeros y huecos. Conceptualmente se construyen como hojas de grafeno enrolladas cilíndricamente, donde los extremos pueden ser abiertos o completados con un hemisferio de la estructura de un fullereno.

Existen nanotubos de pared simple (*Single-Walled Nanotube*, SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (*Multi-walled Nanotube*, MWCNT). Un nanotubo de pared simple se caracteriza por diámetros que varían de 0,5 a 5 nm y longitudes del orden de micrómetros a centímetros, por otra parte, un nanotubo de pared múltiple tiene una estructura similar a un SWCNT pero con múltiples paredes cilíndricas concéntricas espaciadas hasta 0,34 nm[23]. También se clasifican dependiendo la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafeno, es decir, cómo se enrollaría la hipotética lámina de grafeno que daría lugar al nanotubo. Los índices de Hamada ( $n,m$ ) cuantifican esta cualidad de los nanotubos de carbono, dando lugar a tres grandes grupos: nanotubos *armchair* ( $n=m$ ), nanotubos *zig-zag* ( $n,0$ ) y nanotubos *quirales* ( $n\neq m\neq 0$ ) [7].

Este material fue descubierto por Sumio Iijima en 1991, durante una síntesis de fullerenos a partir de la descarga de arco usando grafito [24]. Desde su descubrimiento, una gran parte de académicos e investigadores alrededor del mundo se han dedicado al estudio de los nanotubos de carbono dadas sus extraordinarias propiedades que los hacen útiles en una amplia gama de aplicaciones. Entre un gran número de trabajos, sobresalen estudios experimentales sobre su síntesis[25], caracterización [9] y fabricación de composites[26]; así como también, trabajos computacionales que incluyen temáticas como el dopaje [27], la funcionalización [28] e introducción de defectos [29] para la mejora de algunas de sus propiedades.

Los nanotubos de carbono poseen notables propiedades químicas, eléctricas, térmicas y mecánicas como alta área superficial, alta resistencia mecánica, alta estabilidad térmica y química y gran capacidad de detección [28],[10]. Además, pueden ser metálicos o semiconductores, ya que sus propiedades electrónicas están determinadas por la quiralidad de la estructura atómica y el confinamiento cuántico unidimensional[23].

Debido a tales propiedades, los nanotubos de carbono encuentran aplicaciones potenciales en la filtración de agua y aire, almacenamiento de energía [27], sensores de gas para la detección de sustancias tóxicas[29], en el reforzamiento estructural de materiales, fabricación de materiales compuestos[26] y en el diseño de dispositivos electrónicos[30]. En general, diferentes sectores de la industria se ven favorecidos por la introducción de nanotubos de carbono en muchos de sus productos[7].

Un reciente trabajo de la Universidad Tecnológica de Nanyan en Singapur [31], revisa los aspectos tecnológicos y comerciales de los sensores basados en nanotubos y presenta evidencia de la activa y continua investigación en ésta área y su potencial para complementar o sustituir las tecnologías actuales. Esta breve revisión se centra en abordar los últimos avances en la investigación de CNTs sobre todo en aspectos tales como la síntesis controlada, decoración/funcionalización, la fabricación de sensores y estrategias de comercialización.

Los sensores de gas basados en nanotubos de carbono son candidatos adecuados para aplicaciones electroquímicas y la detección de gases. Tienen la ventaja de ser capaces de funcionar de forma fiable a temperatura ambiente, además de la estabilidad química, alta relación de superficie a volumen y alta movilidad de portadores de carga. Algunos sensores basados en nanotubos de carbono han mostrado límite de detección tan bajo como 10 ppb (partes por billón) y se muestra una muy alta selectividad hacia los gases objetivo[38-43].

A la fecha se han realizado numerosos estudios teóricos que abordan el problema de la adsorción de los nanotubos de carbono puros frente a diferentes moléculas gaseosas como dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ), bajo diferentes condiciones [9],[34],[10],[35]. El primer sensor de gas basado en CNTs fue reportado en el 2000 por Kong, *et al.* quienes revelaron un cambio drástico en la resistencia eléctrica de un nanotubo de carbono de pared simple semiconductor cuando se expone a moléculas gaseosas como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{O}_2$ [36].

Una gran cantidad de trabajos previos se han centrado en nanotubos perfectos, prediciendo energías de adsorción relativamente bajas en comparación con el requisito esencial de las aplicaciones de detección de gas, la mayoría de los gases en contacto con nanotubos prístinos sufren procesos de fisisorción. Algunas de las medidas que se han tomado para resolver este problema fueron el dopaje, la funcionalización química y la introducción de defectos. Varios publicaciones exponen como los átomos dopantes y la presencia de defectos en nanomateriales carbonosos pueden en principio, mejorar la adsorción de las moléculas jugando un papel importante en determinadas aplicaciones [37].

Experimentalmente se ha encontrado que materiales a base de carbono como el grafeno y los nanotubos, generalmente sufren de defectos topológicos durante su crecimiento. En este contexto se han realizado trabajos que investigan la influencia de los defectos en la sensibilidad de los nanotubos de carbono. Los principales defectos que se han estudiado

son Stone-Wales (SW), Stone-Wales inverso (ISW), pentágono-octágono, pentágono-heptágono y las vacancias [14],[17]. Estos estudios sugieren que los defectos producen una influencia significativa en las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos, que pueden ser útiles para determinadas aplicaciones.

En el 2011 Srirangarajan *et al* [14], realizaron un estudio computacional basado en cálculos *ab-initio* sobre la interacción del gas de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) (10,0) y (6,6) con defectos de Stone-Wales y vacancias ubicados en distintas posiciones. Igualmente estudiaron la influencia del dopaje de los mismos CNTs con átomos de oro en la adsorción de la molécula de  $H_2S$ . Ellos concluyen que la adsorción es más favorable si la vacancia está en el borde y no en el centro del nanotubo, debido a una mayor transferencia de carga. También determinaron que los defectos Stone-Wales no mejoran apreciablemente la adsorción.

Por otra parte, EL-Barbary *et al* [29], usando la Teoría del Funcional de la Densidad investigaron diferentes tipos de nanotubos armchair (4,4) y zig-zag (7,0) con el defecto de monovacancia, para ser usados como sensores de algunos gases contaminantes, especialmente  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  y  $NO_2$ . Ellos no observan aumento de la magnitud de energía de adsorción para el  $CO_2$  en ninguno de las posiciones estudiadas y en ninguno de los nanotubos con los defectos de monovacancia. Para el  $CO$  y  $NO$ , hay aumento en la energía de adsorción en todas las posiciones y todos los nanotubos. En general, el nanotubo zigzag (7,0) es mejor para la adsorción de estos gases que el nanotubo armchair (4,4).

Otras de las publicaciones más recientes y completas sobre el efecto de varios tipos de defectos en las propiedades electrónicas de los nanotubos de pared simple se realizó en 2014 por Zhou *et al* [17]. Se estudian teóricamente las energías de formación y la estructura de bandas de nanotubos zig-zag (8,0) y (14,0) con varios defectos: vacancias, Stone-Wales y pentágono-octágono. Así como también, la influencia de la concentración de defectos en las propiedades físicas y químicas de los SWCNTs. Los resultados sugieren que la existencia de vacancias y el defecto pentágono-octógono reducen la brecha prohibida de energía, mientras que el defecto de Stone-Wales induce una abertura de la misma en los CNTs. Además, el aumento de la concentración de defectos produce una disminución de la brecha prohibida de energía, haciendo que los dos tipos de SWCNTs pasen de semiconductores a conductores.

El dopaje con átomos metálicos es otro de los mecanismos más usados para conseguir determinadas características en un nanotubo [38]. Por ejemplo, se han estudiado teóricamente los sistemas CNTs dopados con platino (Pt), aluminio (Al), titanio (Ti) y oro (Au) para detectar moléculas de gas ( $CO$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , y  $C_2H_2$ ) [48-50].

En 2015, con el fin de explorar la posible forma de detectar el dióxido de azufre ( $SO_2$ ), se investigaron las interacciones entre la molécula de  $SO_2$  y el nanotubo de carbono de pared simple (8,0) usando la DFT. En este trabajo se investiga la sensibilidad de diferentes modelos de CNT (8,0), dopado con níquel (Ni), con vacancias, y una combinación de ambos

hacia la molécula de  $\text{SO}_2$ . Los investigadores encontraron los nanotubos en presencia de vacancias adsorbían la molécula de  $\text{SO}_2$  con una mayor energía de adsorción y una distancia de enlace menor en comparación con el nanotubo puro. Ellos determinaron que los nanotubos con vacancias y los nanotubos con la combinación de vacancias y dopaje de níquel tenían la capacidad potencial para ser usados como sensores de la molécula de  $\text{SO}_2$  [18].

Por otra parte, una reciente publicación investiga el nanotubo de carbono (5,5) dopado con tres metales de transición, cobalto (Co), rodio (Rh) e iridio (Ir) y su capacidad de hacia los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_2$ . El nanotubo dopado con cobalto es quien presenta mayor capacidad de adsorción hacia el  $\text{CO}_2$ , seguido por el nanotubo dopado con iridio y luego el nanotubo dopado con rodio. El nanotubo prístino es quién presenta el peor desempeño en términos de adsorción [41].

Estos resultados sugieren cómo varios tipos de defectos y el dopaje con algunos átomos metálicos son potencialmente claves para lograr la adsorción de moléculas de gas usando sensores basados en CNTs. Sin embargo, aunque varios autores han informado de las investigaciones teóricas sobre la adsorción de gases diferentes en los CNT en diversas condiciones, hay relativamente pocos estudios sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$  en CNTs. En particular y hasta lo mejor de nuestro conocimiento, la influencia de la posición y orientación relativa de la molécula de  $\text{CO}_2$  en la sensibilidad de los CNT armchair no han sido profundamente consideradas. Los nanotubos metálicos de alta calidad presentan una dispersión de electrones reducida lo que conduce a una baja resistencia eléctrica. De esta manera, los mecanismos para la inducción de cambios en la conductancia de nanotubos metálicos son de interés significativo en los sistemas de sensores [9].

Con esta motivación, exploramos diferentes situaciones del nanotubo armchair (6,6) puro, dopado con boro (B) y aluminio (Al) y en presencia de defectos de vacancias y Stone-Wales, para analizar cuál es el más adecuado para la detección de  $\text{CO}_2$ . El trabajo se encuentra enmarcado en la Teoría del Funcional de la Densidad, una herramienta favorable y prometedora en cálculos ab-initio para describir las propiedades de los sistemas moleculares.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar, mediante cálculos de primeros principios, diversos mecanismos que modifiquen la capacidad de adsorción del nanotubo de carbono armchair (6,6) prístino hacia el CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las configuraciones de mínima energía para los nanotubos prístino (6,6), dopados con Al/B y con defectos de monovacancia y Stone-Wales.
- Comparar la influencia de la posición y orientación relativa de la molécula de CO<sub>2</sub> en la sensibilidad de los diferentes modelos de nanotubos CNT: nanotubo prístino, nanotubo dopado con Al/B y nanotubo con defectos vacancia y Stone-Wales.
- Estimar cambios en las propiedades electrónicas de los sistemas nanotubo y molécula con energías de adsorción más satisfactorias a través de diagramas de bandas de energía.

## 1.3 METODOLOGÍA

La investigación se encuentra enmarcada en la Teoría del Funcional de la Densidad, una herramienta apropiada y eficaz en cálculos ab-initio para describir las propiedades de los sistemas moleculares. Los códigos modernos de simulación DFT pueden calcular una amplia gama de fenómenos estructurales, químicos, ópticos, espectroscópicos, elásticos, vibratorios y termodinámicos. Es tal la exactitud de estas simulaciones ab-initio que se han convertido en una herramienta integral en la mayoría de las investigaciones de materiales, ayudando a la interpretación de datos experimentales y guiando el diseño experimental [42].

En esta investigación se utilizó el paquete computacional VASP para explorar diferentes situaciones del nanotubo armchair (6,6) puro, del nanotubo dopado con boro (B) y aluminio (Al) y del nanotubo en presencia de defectos de vacancias y Stone-Wales, para analizar cuál es el más adecuado para la detección de CO<sub>2</sub>.

En primer lugar, se realizaron estudios de convergencia para definir la energía de corte para la base de ondas planas y la malla de puntos k del sistema. Una vez definidos estos parámetros se llevan a cabo relajaciones estructurales individuales del nanotubo puro, del nanotubo con defecto de monovacancia (MV), del nanotubo con defecto de Stone-Wales

(SW), del nanotubo dopado con B, del nanotubo dopado con Al y de la molécula de CO<sub>2</sub>. Las estructuras optimizadas se obtienen mediante la relajación de cada estructura hasta que la fuerza máxima en cualquier átomo no fue mayor que 0,02 eV/Å.

A partir de estas estructuras optimizadas, se construyeron los sistemas nanotubo-molécula considerando diferentes posiciones y orientaciones de la molécula respecto a la superficie del nanotubo, las cuales se ilustrarán detalladamente en el capítulo 3. Con el fin de determinar las configuraciones de mínima energía, se ejecutaron relajaciones para cada uno de estos nuevos sistemas conformados.

Posteriormente, se hace un estudio comparativo analizando la influencia de la posición y orientación relativa de la molécula de CO<sub>2</sub> en la sensibilidad de los diferentes modelos de nanotubos, mediante las energías de adsorción y las distancias finales entre nanotubo y molécula.

Finalmente, se usan diagramas de bandas de energía y densidad de estados de los sistemas nanotubo y molécula con energías de adsorción más satisfactorias, para indicar posibles cambios en sus propiedades electrónicas. De igual manera, se usa el análisis de población de Bader y la distribución de densidad de carga electrónica para analizar la transferencia de carga de estos mismos sistemas.

## CAPITULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI)

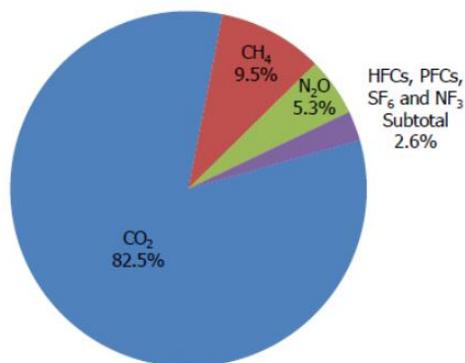
Esta sección proporciona información sobre las emisiones y la absorción de los principales gases de efecto invernadero desde y hacia la atmósfera. En primer lugar, el Sol emite energía en pequeñas longitudes de onda de alta energía que penetran la atmósfera de la Tierra. Alrededor del 30% de la energía del Sol se refleja directamente de vuelta al espacio por la atmósfera, las nubes y la superficie de la Tierra. El resto de la energía del Sol la absorbe todo el sistema de la Tierra. Debido a que la Tierra es más fría que el Sol, la energía es emitida en forma de radiación infrarroja, en longitudes de onda más largas que la energía solar entrante [43].

Sin embargo, ciertos gases en la atmósfera, llamados gases de efecto invernadero (GEI), absorben parte de la energía irradiada por la Tierra y la retienen en la atmósfera, evitando que se escape de inmediato de la Tierra. Estos gases vuelven a emitir dicha energía en todas las direcciones, calentando la superficie de la Tierra y la atmósfera interior. La concentración atmosférica de GEI ha aumentado en los últimos dos siglos, en gran parte debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por el hombre a partir de la quema de combustibles fósiles. Este aumento ha amplificado el efecto invernadero natural atrapando más de la energía emitida por la Tierra[44].

Los gases de efecto invernadero más importantes son dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), y varias sustancias halogenadas que contienen flúor (ver **Figura 1**). El CO<sub>2</sub> entra en la atmósfera a través de la quema de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo), residuos sólidos, árboles y productos de madera y también como consecuencia de ciertas reacciones químicas (por ejemplo, la fabricación de cemento). El CH<sub>4</sub> es emitido durante la producción y el transporte de carbón, gas natural y petróleo. Las emisiones de metano también resultan del ganado, prácticas agrícolas y por la descomposición de los residuos orgánicos en vertederos de residuos sólidos municipales. El N<sub>2</sub>O se emite durante las actividades agrícolas e industriales, así como durante la quema de combustibles fósiles y residuos sólidos. Los gases fluorados son potentes gases de efecto invernadero sintéticos, que se emiten normalmente en cantidades más pequeñas, sin embargo se les hace referencia como gases de alto impacto al calentamiento global [45].

Las emisiones de GEI antropogénicas han aumentado desde la era pre-industrial en gran medida debido al crecimiento económico y demográfico. La mayoría de los GEI pueden ser

emitidos tanto por procesos naturales como por actividades humanas. Según el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC), las emisiones de GEI generadas por actividades humanas interrumpen los procesos naturales que ocurren en la atmósfera y son la causa principal del calentamiento global observado desde la mitad del siglo XX [46].



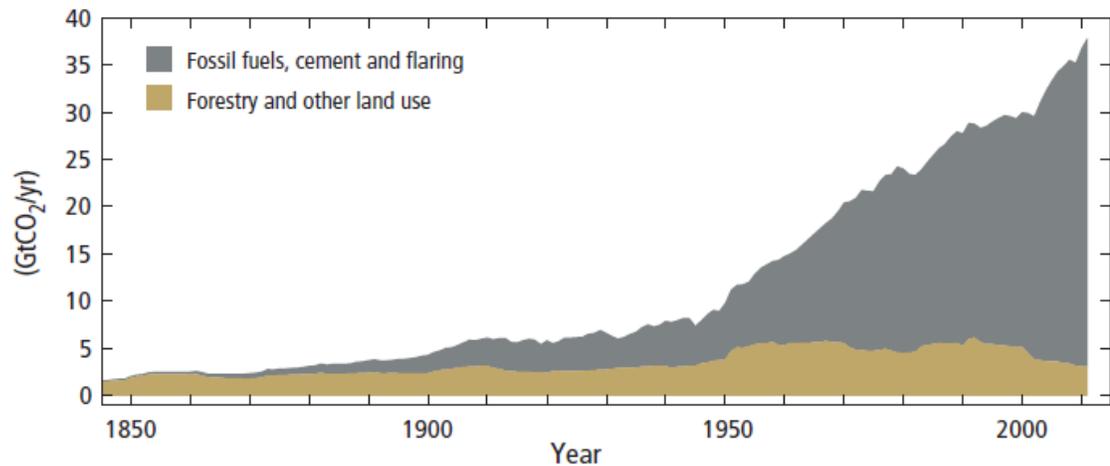
**Figura 1.** Principales Gases de Efecto Invernadero (GEI). Tomado de [45]

Las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la quema de combustibles fósiles y procesos industriales han contribuido aproximadamente el 78% de las emisiones totales de GEI con un incremento considerable entre 1970 y 2010. Este aumento vino directamente de los sectores de la energía (47%), la industria (30%), el transporte (11%) y la construcción (3%)[47].

Estas emisiones han conducido a concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso a niveles que no tienen precedentes en al menos los últimos 800.000 años, dando lugar a una absorción de energía por el sistema climático. Del 2000 a 2010 dichas emisiones fueron las más altas en la historia y llegó a 49±4,5 Gt de CO<sub>2</sub>-eq por año en 2010. A pesar del creciente número de políticas de mitigación del cambio climático, las emisiones anuales de GEI crecieron en un promedio de 1,0 Gt de CO<sub>2</sub>-eq (2,2%) por año, de 2000 a 2010, en comparación a 0,4 Gt de CO<sub>2</sub>-eq (1,3%) por año, de 1970 a 2000 [46].

Desde 1970, las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la quema de combustibles fósiles y la producción de cemento se han triplicado, y las emisiones de CO<sub>2</sub> de la silvicultura y otros usos del suelo se han incrementado en un 40%. En 2011, las emisiones anuales de CO<sub>2</sub> procedentes de la quema de combustibles fósiles y la producción de cemento fueron 34,8±2,9 Gt de CO<sub>2</sub> por año. De 2002 a 2011 las emisiones medias anuales fueron 3,3±2,9 Gt de CO<sub>2</sub> por año (Ver **Figura 2**). Alrededor del 40% de estas emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> se han mantenido en la atmósfera desde 1750, el resto se elimina de la atmósfera por sumideros y se almacena en depósitos del ciclo natural del carbono, como por ejemplo

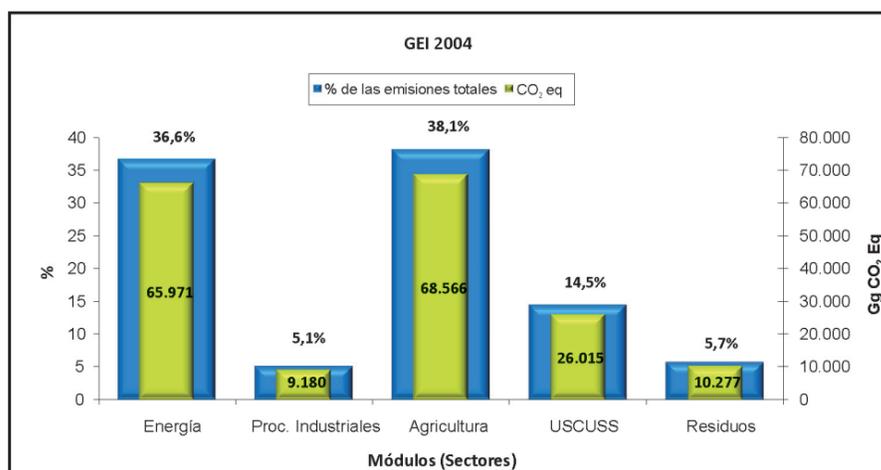
el océano, que ha absorbido alrededor del 30% del CO<sub>2</sub> antropogénico emitido, provocando su acidificación [46].



**Figura 2.** Emisiones globales anuales de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) antropogénico (gigatoneladas de CO<sub>2</sub> equivalente al año, Gt de CO<sub>2</sub> por año) a partir de la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento, la silvicultura y otros usos de la tierra, 1750–2011.

De acuerdo al Ministerio de Ambiente, Colombia se comprometerá a reducir el 20% de sus emisiones de GEI para el año 2030 bajo la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC). Es decir, la forma de medir y reportar las emisiones de gases de efecto invernadero, es una problemática actual, que además hace parte del Plan Nacional de Desarrollo 2014-2018 donde se reconocen los retos del país en términos de desarrollo, posconflicto y adaptación al cambio climático.

En la **Figura 3** se presentan los valores de las emisiones de CO<sub>2</sub>-eq por sector de generación en Colombia para el año 2004. Se observa una alta participación de los módulos de agricultura (38,1%) y energía (36,6%), con respecto al total de las emisiones nacionales, que en similares proporciones alcanzan, entre los dos, el 75% del total de las emisiones. El aporte significativo de las actividades agropecuarias (38%), las cuales, junto con el uso de la tierra, cambio en el uso de la tierra y silvicultura (14%), suman 52%, con respecto a las emisiones totales (94.580,11 Gg de CO<sub>2</sub> eq). El aporte de emisiones similares en unidades de CO<sub>2</sub>-eq, de los módulos de proceso industriales (5,1%) y residuos (5,7%), con respecto al total emitido en el año 2004 [48].



**Figura 3.** Emisiones de dióxido de carbono por sectores de generación en Colombia. Tomado de [48]

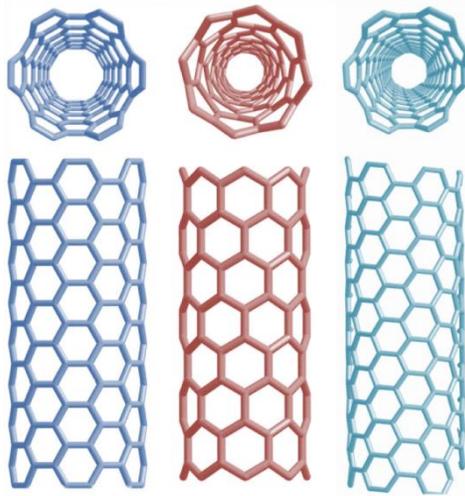
Algunos impactos del aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero pueden tardar en manifestarse ya que la estabilidad es una característica inherente de la interacción del clima, los sistemas ecológicos y socioeconómicos. Incluso después de la estabilización de la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub>, el calentamiento antropogénico y el aumento del nivel del mar continuarían durante siglos debido a las escalas de tiempo asociadas con los procesos climáticos y retroalimentaciones. Incluso, algunos cambios en el sistema climático serán irreversibles en el curso de una vida humana [49].

## 2.2 GENERALIDADES SOBRE LOS NANOTUBOS DE CARBONO (CNT<sub>s</sub>)

Desde su descubrimiento en 1991 los CNTs han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus extraordinarias características, el carácter cuasi-unidimensional y sus potenciales aplicaciones en instrumentos a escala molecular y dispositivos nanoelectrónicos [50].

Conceptualmente, los nanotubos se pueden entender como un plegado o una envoltura de una hoja de grafeno. Sus características dependen en gran medida de las propiedades físicas tales como el diámetro y la quiralidad. Los CNTs pueden ser de pared única (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT) y de acuerdo a su quiralidad, se clasifican en sillón (armchair), zigzag y quirales (Ver **Figura 4**). Donde los tipos sillón y zigzag poseen una simetría más alta que los quirales. La diferencia entre ellos se crea en función de cómo se "enrolla" el grafeno durante su proceso de creación. La quiralidad afecta considerablemente las propiedades electrónicas y de transporte del nanotubo [51].

A pesar de su semejanza estructural con el grafeno, el cual es un semimetal con banda prohibida cero, los CNTs pueden ser metálicos o semiconductores, esta diversidad los hace atractivos para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo interconexiones, transistores y sensores [23],[52].



**Figura 4.** Tipos de CNTs de acuerdo a la quiralidad. Tomado de [32].

La comparación de varias de sus propiedades con las de otros materiales a base de carbono presenta a los CNTs con excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [53]. Además, sus propiedades electroquímicas, ópticas y electrónicas proporcionan una plataforma única para el desarrollo de sensores biológicos y químicos basados en salidas de señales ópticas, electroquímicas o eléctricas [54].

Los CNTs pueden adsorber una amplia variedad de especies que comprenden metales alcalinos y gases. Estas propiedades de adsorción proporcionan oportunidades para aplicaciones tales como el almacenamiento de hidrógeno, detección de gases, catalizadores y baterías de ion-litio [55],[56]. Recientemente se han hecho grandes avances orientados a demostrar la viabilidad del uso de CNTs para detectar la presencia de sustancias químicas tales como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{O}_2$  y han conducido al diseño de una nueva generación de dispositivos en sensórica [57].

Los científicos están investigando el desarrollo de sensores químicos a través del uso de la nanotecnología para proporcionar una mayor sensibilidad y bajo consumo de energía para la detección de gases tóxicos. Se han realizado estudios teóricos y experimentales sobre el diseño de sensores a partir de nanotubos de carbono y las láminas de grafeno. Se deben cumplir diferentes requisitos como alta sensibilidad, alta selectividad, bajo costo y operación a temperatura ambiente. Estos requisitos exigen la miniaturización de sensores ya que la reducción del tamaño mejora el rendimiento, aumenta la robustez y permite la integración de más funciones en un paquete más pequeño. La necesidad sensores miniaturizados ha

motivado la evolución de un nuevo tipo de sensores con una mayor eficiencia y tamaño a escala nanométrica, es decir, nano-sensores [58],[59].

### **2.2.1 DEFECTOS TOPOLÓGICOS EN CNTs**

Los defectos en la estructura cristalina son de interés en el comportamiento físico químico de los materiales, en particular en los CNTs, donde desempeñan un papel significativo y pueden dominar mediciones de las propiedades físicas. Tales consecuencias son críticamente importantes para el reciente desarrollo de la nanociencia, en el que se sintetizan, caracterizan e integran en diferentes aplicaciones materiales de bajas dimensionalidades [60].

Debido a la fuerte unión carbono-carbono dentro de los CNTs, las interacciones entre las paredes libres de defectos y las moléculas de gas se esperan que sean relativamente débiles y, por consiguiente, las propiedades de transporte electrónico de los nanotubos son relativamente insensible a la exposición de varios gases moleculares [61].

Algunos enfoques teóricos han encontrado que los CNTs poseen mayor resistencia mecánica y estabilidad, considerando una estructura hexagonal perfecta; sin embargo, en la práctica, es casi imposible encontrar un nanotubo sin defectos estructurales e imperfecciones. En la actualidad además, se han empleado algunos métodos experimentales para provocar intencionalmente defectos, como por ejemplo, tratamientos de acidificación, la oxidación a alta temperatura y la irradiación [62].

La primera idea de los nanotubos de carbono surge como una estructura cilíndrica creada a partir de una lámina de grafeno libre de defectos. Sin embargo, con el tiempo y a medida que se han realizaron más estudios, quedó en evidencia que los nanotubos no son necesariamente perfectos. El problema se complica aún más por el hecho de que la calidad de una muestra de nanotubos depende en gran medida del tipo de proceso de síntesis usado [63].

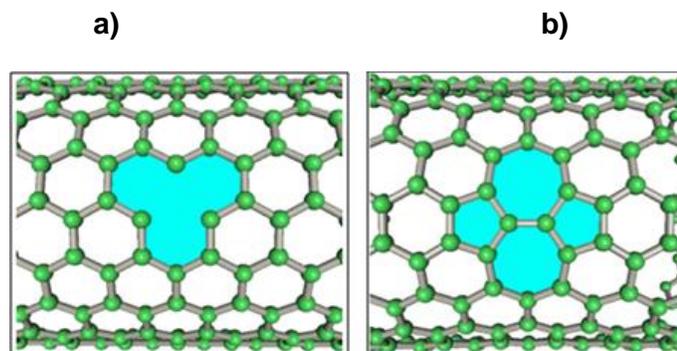
La presencia de defectos e impurezas que son electrónicamente o químicamente activos pueden cambiar significativamente las propiedades de los CNTs [50]. Los CNTs perfectos tienen todos los átomos de carbono unidos en una red hexagonal, mientras que los defectos en los CNTs introducen pentágonos, heptágonos y otras imperfecciones en las paredes laterales [64],[65].

Los defectos en los CNTs juegan un papel crucial en las propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas, y pueden ser deseados o no, dependiendo del tipo de aplicación: por ejemplo, para aplicaciones de sensores son más deseables los nanotubos con defectos que los

perfectos, debido a una mayor interacción de las especies adsorbentes con sitios defectuosos [66].

Los principales defectos que se han estudiado son las vacancias, Stone-Wales (SW), Stone-Wales inverso (ISW), pentágono-octágono y pentágono-heptágono [14],[17]. Una vacancia es un defecto puntual que se produce naturalmente en la red hexagonal perfecta del CNT, en el que uno o varios átomos están ausentes de la estructura. Las vacancias se pueden formar durante el proceso de solidificación, como resultado de las vibraciones de los átomos, también pueden ocurrir debido a la reordenación local de los átomos de después de una deformación plástica o mediante el bombardeo de iones pesados y la irradiación de haces de alta energía.

El defecto de Stone-Wales (SW) es el más común durante la síntesis de nanotubos de carbono. Para crear un defecto SW, cuatro hexágonos vecinos se convierten en dos pentágonos y dos heptágonos con una rotación de 90° de un enlace C-C de la estructura hexagonal como se muestra en la **Figura 5** [67]. Se espera que este tipo de defecto influya en diferentes grados en las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanotubos de carbono.



**Figura 5.** a) Monovacancia, b) Stone-Wales. Tomado de [68].

## 2.2.2 DOPAJE DE ÁTOMOS METÁLICOS EN CNTS

En las nanoestructuras de carbono con hibridación  $sp^2$  es posible adaptar sus propiedades mecánicas, electrónicas, vibracionales y químicas mediante la introducción de cualquier otro tipo de átomos diferentes al carbono en pequeñas concentraciones. A este fenómeno se le denomina dopaje [69].

Estudios teóricos indican como diversas aplicaciones de los nanotubos de carbono requieren su modificación química con el fin de ajustar y/o controlar sus propiedades fisicoquímicas. Un camino para lograr este control es mediante la realización de procesos

de dopaje de átomos metálicos que interactúan con la superficie de nanotubos. Se ha demostrado que los nanotubos de carbono dopados se podrían utilizar en la fabricación de nano dispositivos.

El dopaje es considerado un método eficaz para modificar las propiedades de los nanotubos de carbono en aspectos mecánicos, electrónicos, ópticos y otros. Se ha investigado el dopaje con diversos elementos, como el boro, nitrógeno y el silicio en diferentes tipos de nanotubo [70]. Algunos investigadores exponen la posibilidad de diseñar y usar deliberadamente CNTs dopados para fines específicos. La distribución y disposición de heteroátomos en la red hexagonal de los CNTs se pueden controlar a través de la elección de las condiciones de síntesis [71],[72].

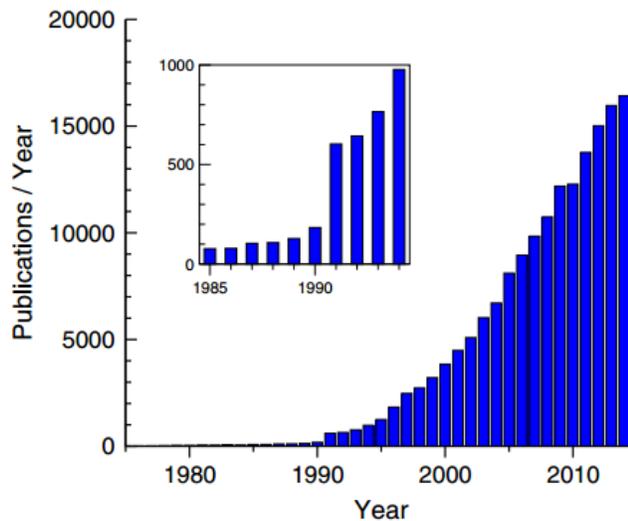
Además, para modificar la estructura electrónica y aumentar la sensibilidad de los nanotubos hacia determinadas moléculas de gas, los nanotubos pueden ser dopados con átomos metálicos [38]. Por ejemplo, se han estudiado teóricamente los sistemas CNTs dopados con platino (Pt), aluminio (Al), titanio (Ti) y oro (Au) para detectar moléculas de gas como CO, NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [48-50].

### **2.3 GENERALIDADES DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)**

En este capítulo se establecen los fundamentos teóricos sobre los que se basan los métodos y cálculos que conforman el cuerpo de la tesis: la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Una de las claves para el progreso científico y tecnológico es el estudio, la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala nanométrica. La Teoría Funcional de la Densidad es actualmente uno de los enfoques más exitosos y ampliamente utilizados para el cálculo de la estructura electrónica.

La DFT es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Los cálculos de la DFT proporcionan propiedades estructurales, energéticas y vibracionales, así como también, la predicción de las propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas de fases condensadas [73].

La importancia de esta teoría ha ido en incremento y es evidente en el número de publicaciones que se han generado en los últimos años utilizando dicha teoría para el estudio de diversas estructuras y sus propiedades [74]. La DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los años 1970, sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años 1990, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría (Ver **Figura 6**). Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos [75].



**Figura 6.** Número de publicaciones por año (1975-2014) sobre los temas ("funcional de la densidad" o "DFT"). El recuadro muestra los datos de cerca de 1.990 en escala ampliada. Tomado de [80].

Las teorías tradicionales de la estructura electrónica de la materia, como la teoría de Hartree-Fock, se basa en una función de onda multieletrónica. Esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de sistemas muy pequeños, sin embargo, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que las ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente y mucho menos de manera analítica. La DFT reformula el problema para obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en lugar de usar la función de ondas. Una de las ventajas de la DFT es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular, lo que en la práctica significa que se pueden resolver sistemas mucho más complejos [76]

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado en 1965, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad [77].

La teoría del Funcional de la Densidad es exacta, sin embargo, la forma del potencial de intercambio y correlación,  $v_{xc}$ , no se conoce y por tanto es necesario emplear potenciales aproximados para representar este término. La meta es encontrar una expresión para la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho(r)]$ , en términos de la densidad electrónica y sus variaciones, lo cual dista de ser trivial, por ende es un tema de activo debate dentro de los desarrollos teóricos de la DFT. Pese a esto, existen excelentes aproximaciones que han permitido a la DFT ocupar hoy en día un lugar privilegiado dentro de los métodos más utilizados diariamente en materia condensada [78].

La aproximación más simple para el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho(r)]$ , es la aproximación de densidad local (Local Density Approximation, LDA) [76],[79]. Esta considera que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones. Su potencial de intercambio y correlación en las ecuaciones de Kohn-Sham se define como:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = V_{XC}^{electron\ gas}[n(r)] \quad (1)$$

Una manera de mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA, es a través de la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA) [76],[80]. Esta considera que la contribución a esta energía no depende sólo de la densidad en un punto, sino además de la variación de la densidad alrededor de este punto. En este sentido, incluir información sobre la variación espacial en la densidad de electrones puede crear un funcional con mayor flexibilidad para describir materiales reales. En la aproximación GGA, el funcional de intercambio y correlación se expresa utilizando tanto la densidad de electrones local como el gradiente en la densidad de electrones:

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)] \quad (2)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. Además, esta no se adapta muy bien a las predicciones de las propiedades de átomos y moléculas. Así, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas [78].

Es bien conocido que la DFT posee algunas limitaciones en representar con precisión las interacciones de van der Waals de largo alcance. Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, tanto el LDA como el GGA son excelentes puntos de partida para el cálculo de energías de enlace y pueden dar una información preliminar importante [81],[42].

## 2.4 CÓDIGO VASP (VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE) [82-88]

A continuación, se presenta una breve descripción del paquete computacional que se usó para el desarrollo del presente de trabajo, el cual está dirigido al modelamiento de la estructura electrónica e iónica de diferentes sistemas de nanotubos de carbono armchair (6,6) en presencia de una molécula de CO<sub>2</sub>.

VASP es un programa computacional de mecánica cuántica para simulaciones de dinámica molecular a nivel ab-initio, utilizando pseudopotenciales o el método Projector-Augmented Wave (PAW) y una base de ondas planas. Fue escrito y continúa siendo desarrollado por el grupo de la VASP en el Institut Für Materialphysik en Viena, Austria. VASP calcula una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, ya sea dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT), la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF) [89].

## CAPITULO 3

### RESULTADOS COMPUTACIONALES

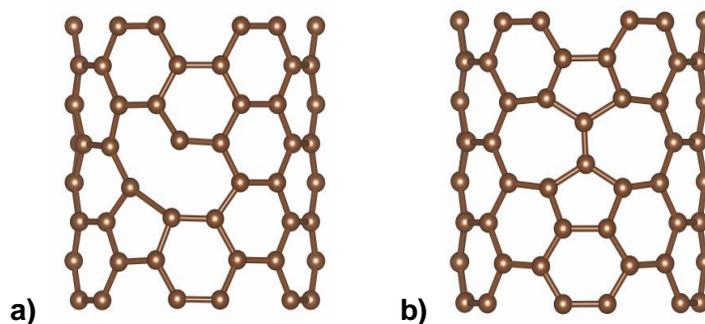
#### 3.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Todos los cálculos se realizaron con el código VASP usando la DFT bajo la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y el funcional de intercambio y correlación Ernzerhof Perdew-Burke (PBE) [80]. Para todas las estructuras se utilizó una base de ondas planas con una energía de corte fija en 600 eV y la zona de Brillouin se muestrea mediante el método de Monkhorst-Pack usando una rejilla de 1x1x10 puntos k. Se adoptó una geometría de supercelda usando condiciones de contorno periódicas y se insertó un espacio de vacío lo suficientemente grande entre los nanotubos vecinos para evitar su interacción (15,07 Å).

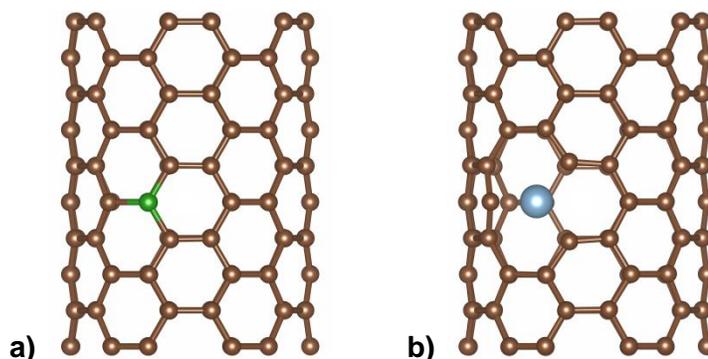
De esta manera, se investigaron las propiedades de adsorción del CO<sub>2</sub> sobre el CNT prístino (6,6), sobre los nanotubos con defectos de monovacancia (MV) y Stone-Wales (SW) y sobre los nanotubos dopados con Boro (B) y Aluminio (Al). El diámetro del nanotubo prístino es 8,19 Å y la longitud correspondiente a cuatro celdas unitarias es de 9,81 Å.

Para obtener las estructuras de los nanotubos con defectos se prosigue de la siguiente manera: para crear el defecto de monovacancia, se elimina un átomo de carbono de la estructura hexagonal perfecta del CNT, formando una vacancia en el lugar del átomo faltante; y para crear un defecto de SW, cuatro hexágonos vecinos se convierten en dos pentágonos y dos heptágonos con una rotación de 90° de un enlace C-C de la estructura hexagonal. Ambos defectos se colocan en la mitad del nanotubo.

Así mismo, para obtener las estructuras de los nanotubos dopados se procede de manera similar: para generar el nanotubo dopado con B, se removió un átomo de carbono de la red hexagonal del nanotubo y se reemplazó por un átomo de B. Y análogamente se procedió con el nanotubo dopado con Al. En las **Figuras 7-8**, se presentan esas estructuras.



**Figura 7.** Estructuras optimizadas del CNT (6,6) con **a)** defecto de MV, **b)** defecto de SW.



**Figura 8.** Estructuras optimizadas del CNT (6,6) dopado con **a)** B y **b)** Al.

Utilizando la ecuación (3), se calcularon las energías de adsorción a partir de la energía total del sistema respectivo, del nanotubo aislado y la molécula de gas aislada. Las distancias de adsorción para cada sistema se obtuvieron de la configuración final de las estructuras.

$$E_{ads} = E_{tot}(CNT + CO_2) - E_{tot}(CNT) - E_{tot}(CO_2) \quad (3)$$

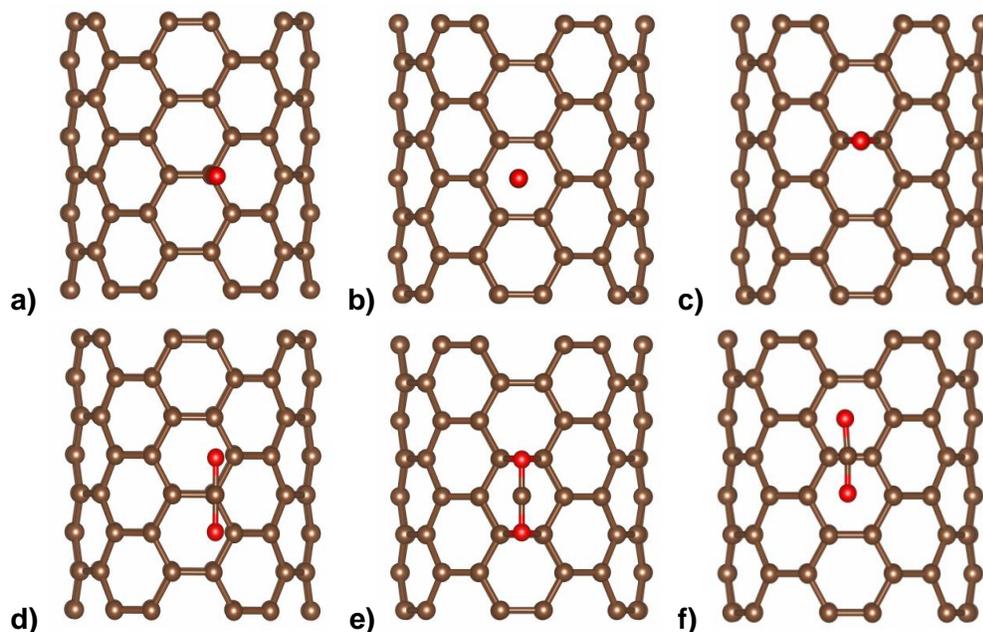
dónde,

$E_{tot}(CNT + CO_2)$  = energía total del sistema nanotubo y molécula

$E_{tot}(CNT)$  = energía total del nanotubo aislado

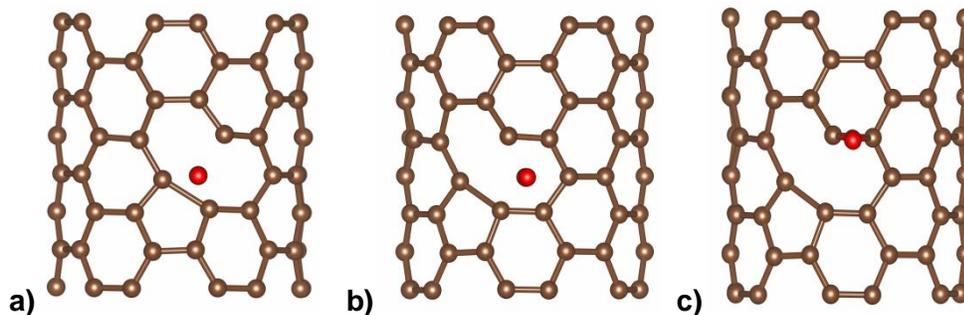
$E_{tot}(CO_2)$  = energía total de la molécula aislada

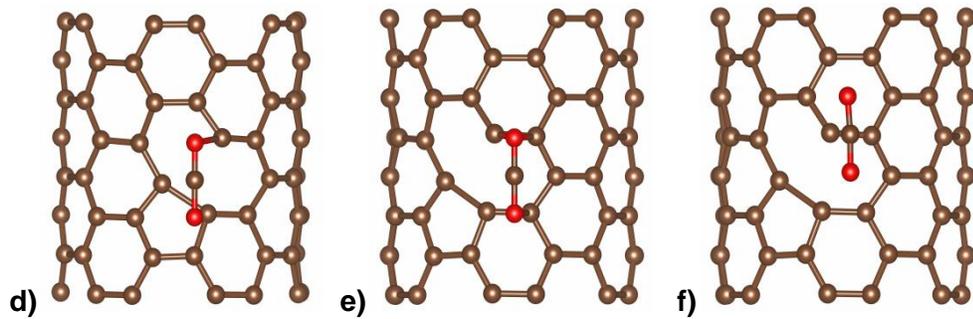
En primer lugar, para el nanotubo prístino (6,6) se estudiaron tres posiciones de la molécula sobre la superficie del nanotubo: sobre un átomo de carbono (**Figuras 9a y 9d**), arriba del centro del anillo hexagonal (**Figuras 9b y 9e**) y en el punto central de un enlace carbono-carbono (**Figuras 9c y 9f**). Además, en cada una de estas posiciones la molécula de  $CO_2$  se orientó paralela y perpendicularmente al eje longitudinal del CNT.



**Figura 9.** Posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub> sobre el nanotubo prístino (6,6).

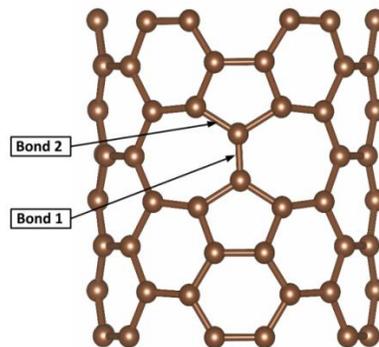
También se consideraron diferentes sitios para la molécula en el nanotubo con defecto de MV: primero, la molécula directamente por encima de la posición vacante donde se retiró un átomo de carbono (**Figuras 10a y 10d**), segundo, arriba del centro de un anillo de átomos de carbono (**Figuras 10b y 10e**), y tercero, en el punto central de un enlace carbono-carbono (**Figuras 10c y 10f**). La molécula de CO<sub>2</sub> también se orientó paralela y perpendicularmente al eje longitudinal del CNT con defecto de MV.



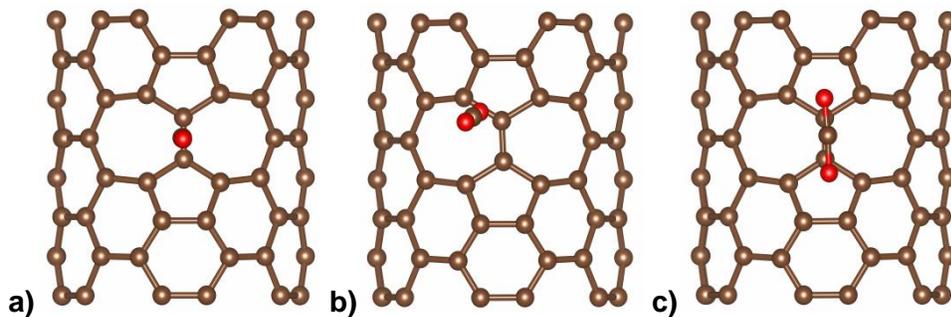


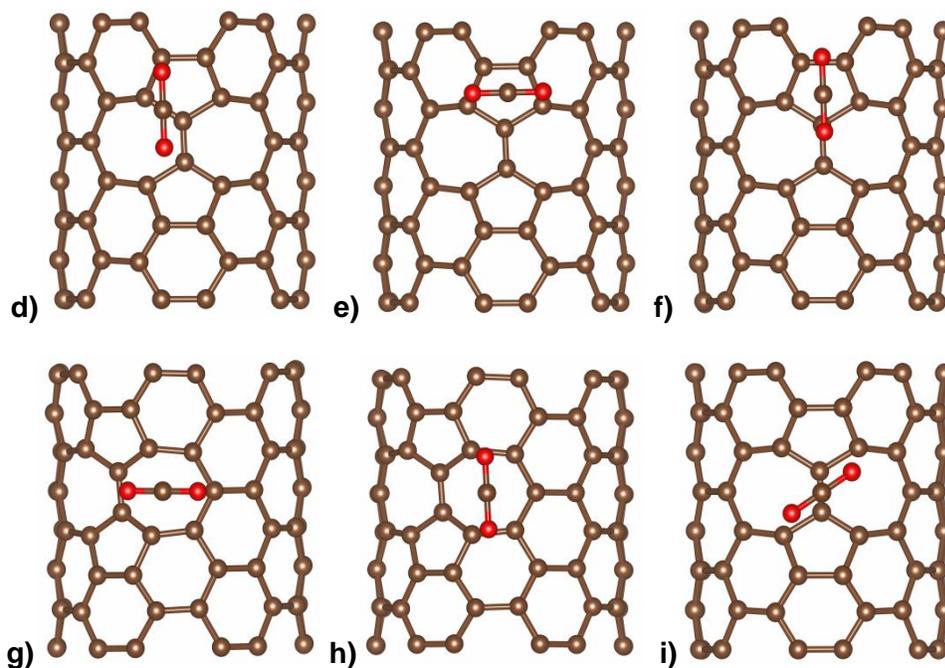
**Figura 10.** Posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub> sobre el CNT (6,6) con MV.

Para el nanotubo con defecto de SW, también se exploraron diferentes sitios de adsorción y orientaciones para la molécula de CO<sub>2</sub>. Se evaluaron dos enlaces carbono-carbono. Estos se ilustran en la **Figura 11** como un enlace 1 (vertical) y enlace 2 (diagonal). La molécula de CO<sub>2</sub> se orientó perpendicular y paralela al eje del nanotubo y por encima de estos enlaces (**Figuras 12a-12d**). De manera similar, la molécula también se colocó inicialmente en el centro de un pentágono y un heptágono. En ambas situaciones la molécula se orientó paralela y perpendicular al plano del pentágono y del heptágono y paralelo o perpendicular al eje del nanotubo (**Figuras 12e-12h**). Además, la molécula de CO<sub>2</sub> se orientó con su eje paralelo a un enlace 2 y con su átomo de carbono por encima del enlace 1 (**Figura 12i**).



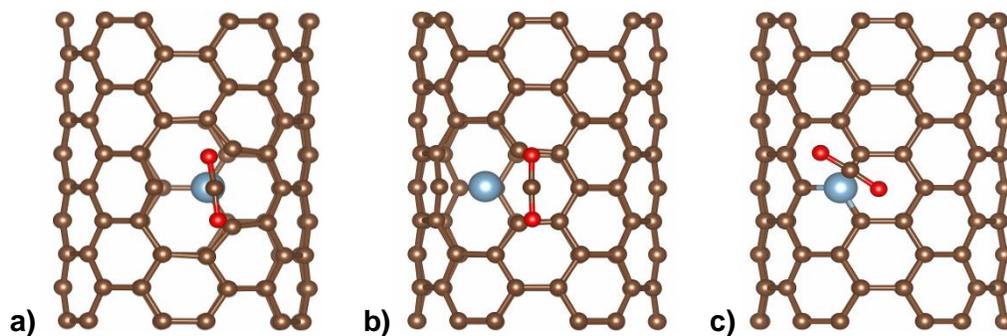
**Figura 11.** Diagrama esquemático de las posiciones de la molécula de gas sobre el CNT (6,6) con SW.

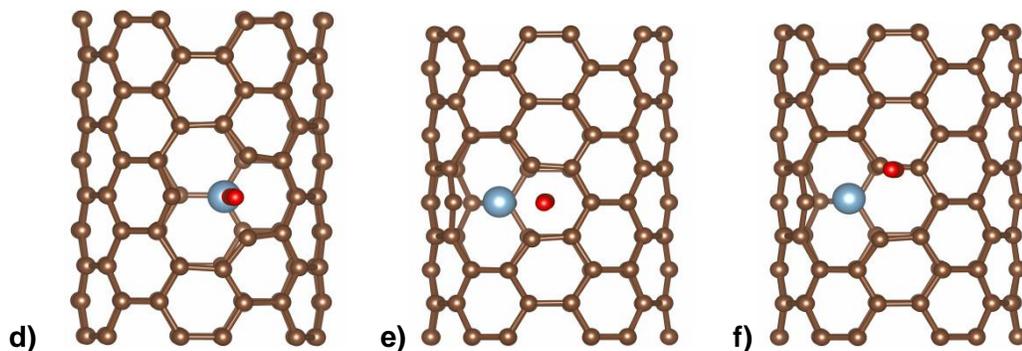




**Figura 12.** Posiciones y orientaciones de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre el CNT (6,6) con SW

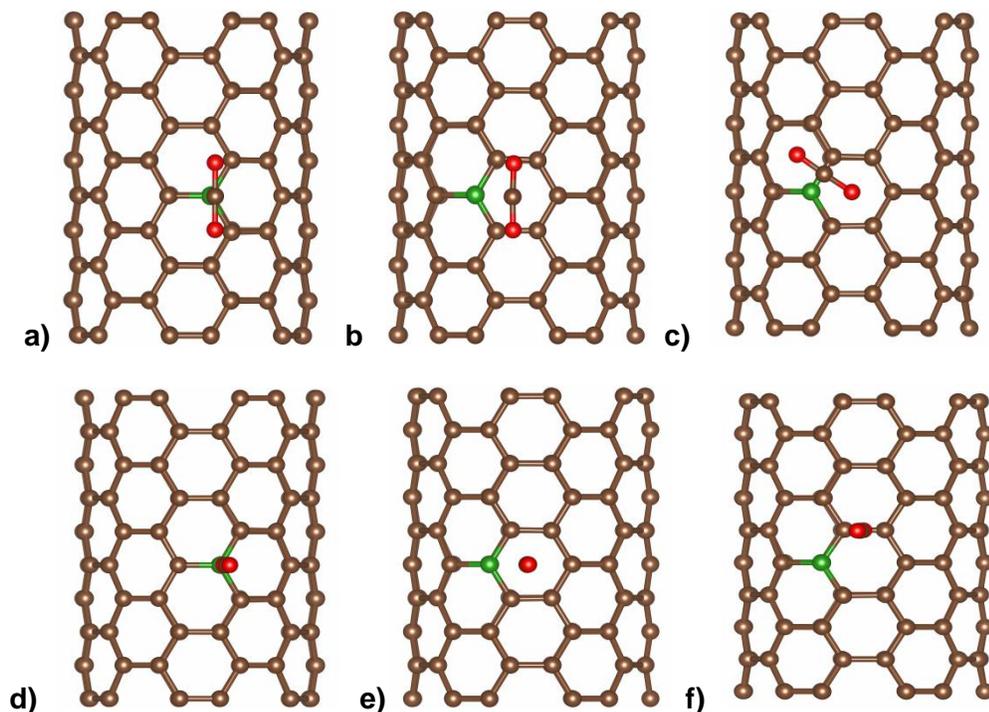
Se investigaron tres posiciones de la molécula sobre la superficie del nanotubo (6,6) dopado con Al: sobre el átomo de aluminio (**Figuras 13a y 13d**), arriba del centro del anillo hexagonal que incluye el átomo de aluminio (**Figuras 13b y 13e**) y en el punto central de un enlace carbono-aluminio (**Figuras 13c y 13f**). Además, en cada una de estas posiciones el  $\text{CO}_2$  se orientó paralela y perpendicularmente al eje longitudinal del CNT.





**Figura 13.** Posiciones y orientaciones de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre el CNT (6,6) dopado con Al.

Para el nanotubo dopado con B se investigaron posiciones de la molécula análogas a las estudiadas en el nanotubo (6,6) dopado con Al. Primero, sobre el átomo de boro (**Figuras 14a y 14d**), arriba del centro del anillo hexagonal que incluye el átomo de boro (**Figuras 14b y 14e**) y en el punto central de un enlace carbono-boro (**Figuras 14c y 14f**). Para cada una de estas posiciones el  $\text{CO}_2$  se orientó paralela y perpendicularmente al eje longitudinal del CNT.



**Figura 14.** Posiciones y orientaciones de la molécula de  $\text{CO}_2$  sobre el CNT (6,6) dopado con B.

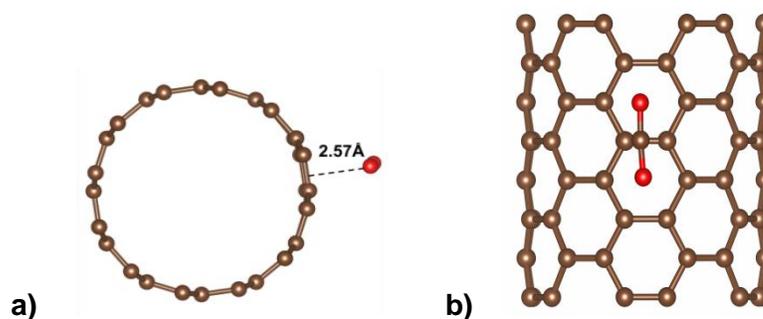
### 3.1.1 ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE EL NANOTUBO PRÍSTINO (6,6)

En la Tabla 1 se muestran las energías de adsorción y las distancias finales entre la molécula y el nanotubo prístino. En todos los casos, la energía de adsorción es positiva. El nanotubo prístino y la molécula CO<sub>2</sub> ubicada por encima de un enlace carbono-carbono y orientada inicialmente paralela al eje longitudinal del nanotubo (**Figura 9f**) corresponde a la configuración con mínima energía después de la relajación (**Figuras 15a y 15b**).

Según los resultados, la interacción entre la molécula de CO<sub>2</sub> y el nanotubo prístino es débil. Por lo tanto, el nanotubo puro muestra una baja sensibilidad al dióxido de carbono y una capacidad de detección limitada. Estos resultados son consistentes con trabajos anteriores, donde consideran la adsorción de CO<sub>2</sub> en los CNTs puros con la molécula en otras posiciones [29],[90],[91]. En [90], se estudió la adsorción de CO<sub>2</sub> en un nanotubo de carbono (4,4) con monovacancia y en un nanotubo (7,0) con monovacancia. De acuerdo con ese trabajo, la adsorción de la molécula no se mejora en comparación con los nanotubos de carbono prístinos, en cualquiera de los sitios en el defecto que fueron considerados por los autores. Como se verá más adelante, varias de las posiciones y orientaciones que consideramos para el CO<sub>2</sub> en los nanotubos con monovacancia y Stone-Wales, son muy favorables para la mejora de la adsorción.

**Tabla 1** Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) prístino y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub>.

Sitio	Orientación con respecto al eje del CNT	E <sub>ads</sub> (eV)	d (Å)	Figura
carbono	perpendicular	1.14	2.21	9a
hexágono	perpendicular	0.62	2.46	9b
enlace	perpendicular	1.10	2.28	9c
carbono	Paralela	1.14	2.48	9d
hexágono	Paralela	1.32	2.55	9e
enlace	paralela	0.41	2.57	9f



**Figura 15.** Estructura optimizada del CNT (6,6) puro y el CO<sub>2</sub> ubicada inicialmente en el punto central de un enlace carbono-carbono y orientada paralelamente a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral

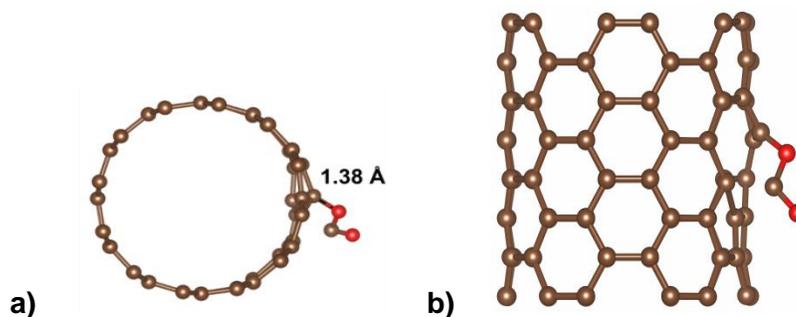
### 3.1.2 ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE EL NANOTUBO (6,6) CON DEFECTO DE MV

Los posibles sitios de adsorción, orientaciones, energías de adsorción y las distancias entre la molécula de CO<sub>2</sub> y el CNT (6,6) con defecto de MV se presentan en la Tabla 2. Todas las configuraciones de energía de adsorción muestran una mejora en comparación con el CNT prístino. Sin embargo, las configuraciones más energéticamente favorables se ilustran en las **Figuras 10b, 10d y 10f** con las energías de adsorción de 0.07 eV, -0.52 eV y -0.14 eV respectivamente.

**Tabla 2** Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) con defecto de MV y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub>.

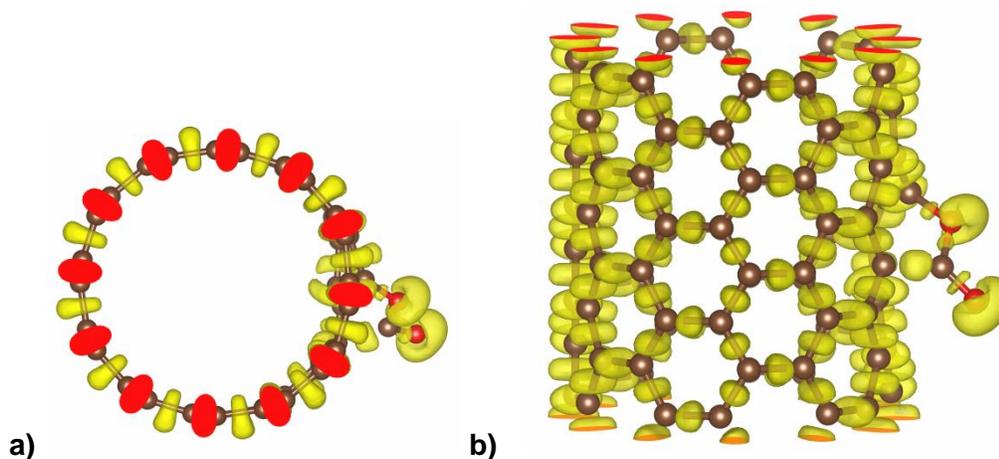
Sitio	Orientación con respecto al eje del CNT	E <sub>ads</sub> (eV)	d (Å)	Figura
vacancia	perpendicular	0.45	2.31	10a
hexágono	perpendicular	0.07	2.61	10b
enlace	perpendicular	0.89	2.24	10c
vacancia	Paralela	-0.52	1.38	10d
hexágono	Paralela	0.61	2.41	10e
enlace	paralela	-0.14	2.45	10f

Cuando la molécula de CO<sub>2</sub> está inicialmente en un sitio vacante y orientado paralelamente al eje longitudinal del nanotubo, se presenta la mínima energía de adsorción y la distancia más corta después de la relajación, -0,52 eV y 1,38 Å, respectivamente (**Figuras 16a-16b**).



**Figura 16.** Estructura optimizada del CNT (6,6) con MV y molécula de CO<sub>2</sub> molécula ubicada inicialmente en el sitio vacante y orientada paralelamente a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral.

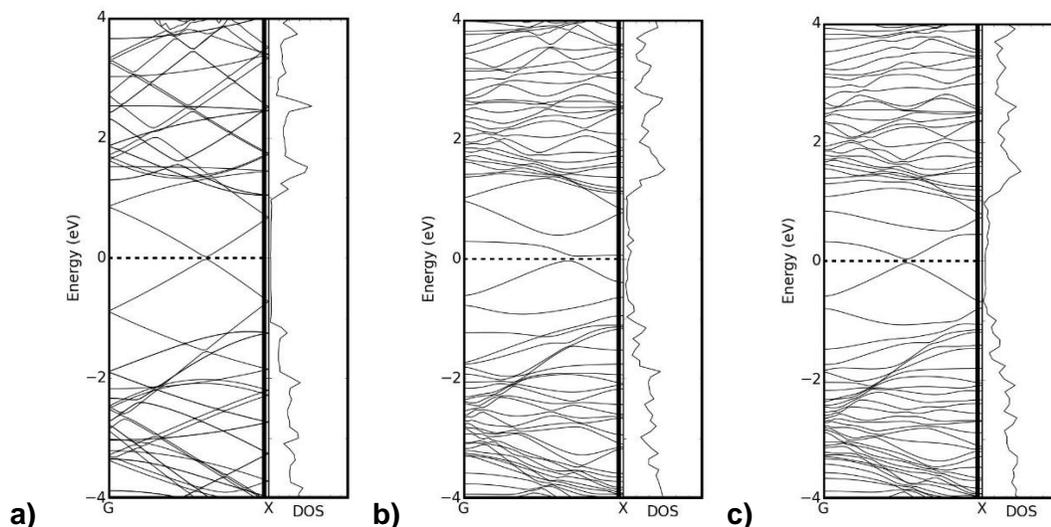
Las **Figuras 17a y 17b** ilustran la distribución de carga para esta situación de mínima energía. Se observa un solapamiento de orbitales que indica una fuerte interacción entre la molécula de CO<sub>2</sub> y el defecto de MV. Los cálculos de transferencia de carga utilizando el análisis de Bader muestran que, después de la relajación, hay una carga neta de -3.29e en las cercanías del átomo de carbono del CNT más cercano a la molécula, y una carga neta de -7.81e en la cercanía del átomo de oxígeno de la molécula más cercano al CNT. Las cargas eran -4.11e y -7.95e, respectivamente, antes de la relajación. Se indica la formación de un enlace químico en concordancia con lo que se observa en la **Figura 17**. Por lo tanto, el defecto de monovacancia puede mejorar significativamente la capacidad de adsorción de la molécula por el nanotubo.



**Figura 17.** Distribución de carga para el CNT (6,6) con MV y molécula de CO<sub>2</sub> después de la relajación. La molécula se encuentra inicialmente por encima del sitio vacante y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** lateral

Para esta situación de enlace, también fueron calculadas la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) cerca del nivel de Fermi y se comparan con las respectivas bandas y DOS del nanotubo prístino y del CNT con MV (**Figuras 18a-18c**). Los resultados

muestran que las bandas de valencia y conducción con la presencia de la molécula de  $\text{CO}_2$  cambian con respecto al CNT prístino y el CNT con MV. Como se ilustra en la **Figura 18b**, el defecto MV tiende a formar un estado localizado y esto es consistente con la transferencia de carga que indica la interacción entre el CNT con defecto y la molécula de  $\text{CO}_2$ . Esta configuración de enlace tal vez es una situación indeseable para el diseño de sensores basados en CNTs, sin embargo, podría ser conveniente para aplicaciones relacionadas con los sistemas de almacenamiento de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 18.** Estructura de bandas y DOS cerca del nivel de Fermi de **a)** CNT (6,6) prístino **b)** CNT (6,6) con MV y **c)** CNT (6,6) con MV y la molécula de  $\text{CO}_2$  por encima del sitio vacante y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo.

### 3.1.3 ADSORCIÓN DE $\text{CO}_2$ SOBRE EL NANOTUBO (6,6) CON DEFECTO DE SW

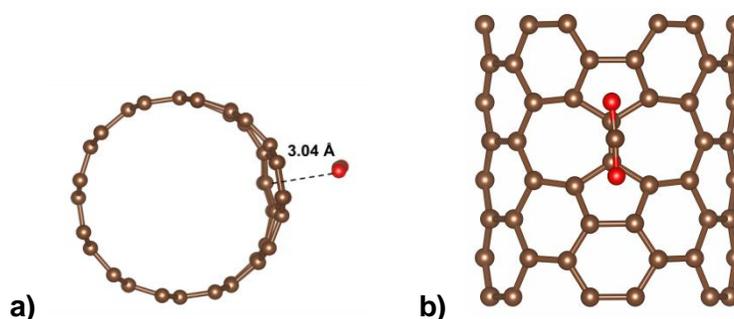
Los resultados para el CNT (6,6) con defecto de SW se muestran en la Tabla 3. Se obtuvieron una variedad de configuraciones con valores de energía de adsorción negativa. De acuerdo con estos resultados, el defecto de Stone-Wales contribuye a modificar las propiedades de adsorción del nanotubo de tal manera que se vuelve más sensible y puede detectar la molécula en un número significativo de posiciones y orientaciones.

**Tabla 3** Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) con defecto de SW y para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

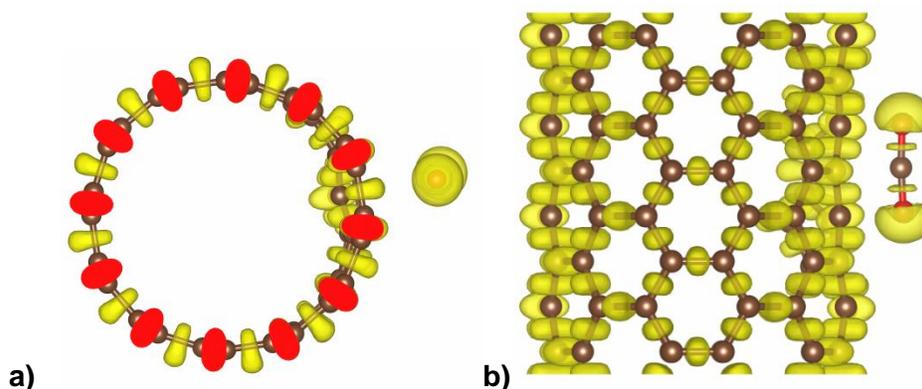
Sitio	Orientación con respecto al eje del CNT	$E_{\text{ads}}$ (eV)	d (Å)	Figura
Enlace 1	perpendicular	-0.08	2.50	12a
Enlace 2	perpendicular	-0.02	2.60	12b
Enlace 1	Paralela	-0.24	3.04	12c
Enlace 2	Paralela	0.008	2.72	12d

Pentágono	Paralela	0.06	2.85	12e
Pentágono	paralela	-0.07	2.71	12f
Heptágono	Paralela	-0.13	2.92	12g
Heptágono	Paralela	0.07	2.56	12h
Enlace 1	inclinado	-0.05	2.85	12i

La configuración más energéticamente favorable se consigue cuando la molécula de  $\text{CO}_2$  está ubicada inicialmente por encima del enlace carbono-carbono del nanotubo al que se hace referencia como enlace carbono-carbono (1) en la Figura 11. Esta configuración después de la relajación se muestra en la Figura 19. En este caso, también se realizó un análisis de transferencia de carga para el CNT con SW y la molécula de  $\text{CO}_2$ . Los resultados utilizando el análisis Bader muestran que, el  $\text{CO}_2$  presenta una carga neta de  $-8.04e$  en la vecindad de un átomo de oxígeno,  $-7.96e$  en la vecindad del otro átomo de oxígeno y  $0e$  por el átomo de carbono. Estas mismas cargas se obtuvieron en la molécula de  $\text{CO}_2$  aislada; lo que indica que no hay solapamiento de orbitales entre la molécula de  $\text{CO}_2$  y el CNT con SW como se ilustra en las Figuras 20a y 20b.

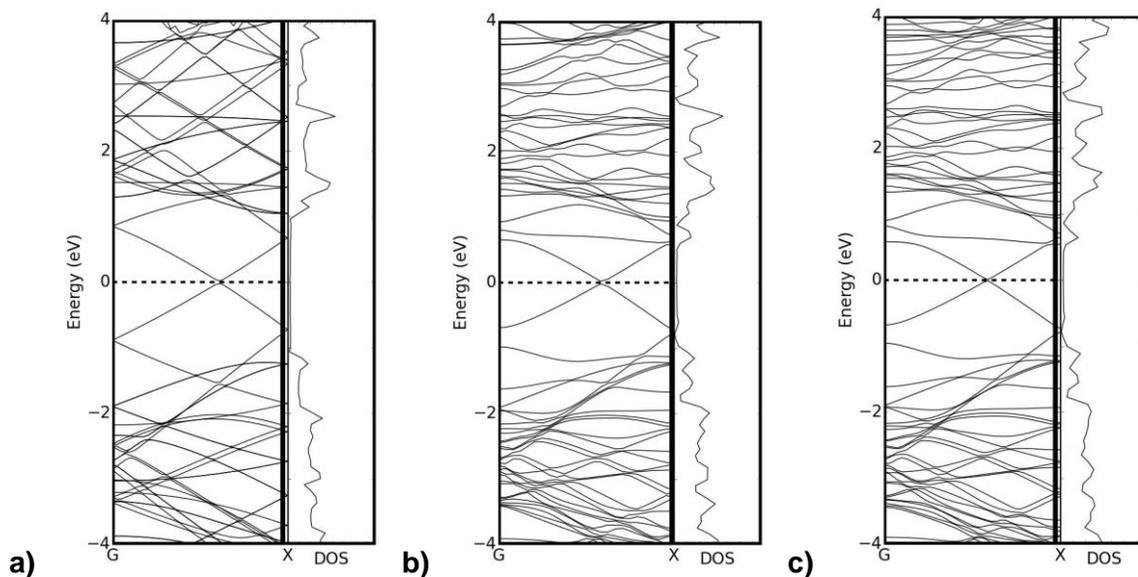


**Figura 19.** Estructura optimizada del CNT (6,6) con SW y la molécula de  $\text{CO}_2$  ubicada inicialmente sobre el enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral.



**Figura 20.** Distribución de carga para el CNT (6,6) con SW y la molécula de  $\text{CO}_2$  después de la relajación. La molécula se encuentra inicialmente por encima del enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral

Para esta situación con la energía de adsorción más negativa, se calcularon la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) y se comparan con los del nanotubo prístino y el CNT con SW (**Figuras 21a-21c**). Los resultados muestran que la presencia de la molécula no altera en forma significativa la estructura de bandas y la DOS del CNT con SW. Esto indica una interacción débil entre el CO<sub>2</sub> y el CNT con SW, la energía de adsorción se mejora con respecto al CNT puro, pero en este caso la interacción débil es una situación reversible y no enlazante, lo que es favorable para el diseño de sensores de CO<sub>2</sub> basado CNTs.



**Figura 21.** Estructura de bandas y DOS cerca del nivel de Fermi de **a)** CNT (6,6) prístino **b)** CNT (6,6) con SW y **c)** CNT (6,6) con SW y molécula de CO<sub>2</sub> por encima del enlace (1) y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo.

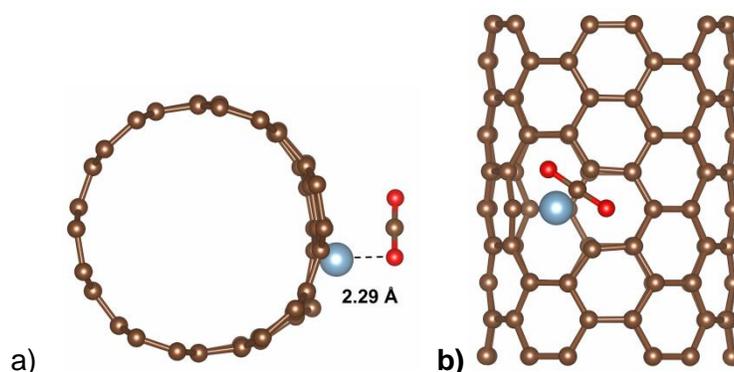
### 3.1.4 ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE EL NANOTUBO (6,6) DOPADO CON AL

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para el sistema CNT dopado con Al y la molécula de CO<sub>2</sub> en las posiciones y orientaciones mencionadas anteriormente. Todas las energías de adsorción son mayores con respecto al nanotubo puro, lo que sugiere que el dopaje con Al no mejora la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4** Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) dopado con Al para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub>.

Sitio	Orientación con respecto al eje del CNT	E <sub>ads</sub> (eV)	d (Å)	Figura
aluminio	perpendicular	1.23	1.78	13a
hexágono	perpendicular	1.51	2.28	13b
enlace	perpendicular	1.32	2.49	13c
aluminio	Paralela	1.15	2.27	13d
hexágono	Paralela	1.57	2.63	13e
enlace	paralela	0.92	2.29	13f

La situación que presenta la menor energía de adsorción ocurre cuando la molécula de CO<sub>2</sub> se encuentra inicialmente sobre un enlace carbono-carbono y orientada paralelamente con 0.92 eV (**Figura 22**). Sin embargo, sigue siendo mayor con respecto al nanotubo prístino que presenta una energía de adsorción de 0.41 eV.



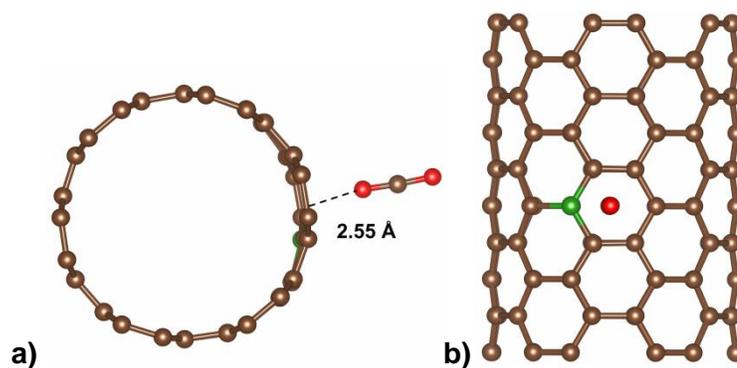
**Figura 22.** Estructura optimizada del CNT (6,6) con Al y la molécula de CO<sub>2</sub> ubicada inicialmente sobre el enlace C-C y paralela a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral.

### 3.1.5 ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE EL NANOTUBO (6,6) DOPADO CON B

Los resultados para el sistema CNT dopado con B y la molécula de CO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 5. El dopaje con B favorece ligeramente la adsorción del CO<sub>2</sub> con respecto al nanotubo dopado con Al, cuando la molécula está orientada perpendicularmente. La situación más favorable energéticamente ocurre cuando el CO<sub>2</sub> está sobre un hexágono y orientada perpendicularmente al eje longitudinal del nanotubo (**Figura 23**).

**Tabla 5** Resultados de la energía de adsorción en el caso del CNT (6,6) dopado con B para las diferentes posiciones y orientaciones de la molécula de CO<sub>2</sub>.

Sitio	Orientación con respecto al eje del CNT	E <sub>ads</sub> (eV)	d (Å)	Figura
boro	perpendicular	1.07	2.10	14a
hexágono	perpendicular	1.049	2.55	14b
enlace	perpendicular	1.051	2.42	14c
boro	Paralela	1.20	2.47	14d
hexágono	Paralela	1.14	2.62	14e
enlace	paralela	1.13	2.53	14f



**Figura 23.** Estructura optimizada del CNT (6,6) con B y la molécula de CO<sub>2</sub> ubicada inicialmente sobre un hexágono y perpendicular a la dirección longitudinal del nanotubo. **a)** Vista frontal y **b)** Vista lateral.

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo, se estudiaron dos mecanismos para modificar la capacidad de adsorción de un nanotubo puro (6,6) hacia el gas CO<sub>2</sub>. Se usó la introducción de defectos topológicos y el dopaje de átomos metálicos usando cálculos de primeros principios en el marco de la DFT. Los resultados del nanotubo prístino (6,6) son consistentes con los de otros estudios teóricos, donde sugieren que la capacidad de adsorción para moléculas gaseosas es limitada.

Mediante la introducción de defectos la sensibilidad del proceso de adsorción se puede mejorar. Nuestros estudios mostraron que el defecto de MV presenta una mejora significativa de la energía de adsorción cuando la molécula de CO<sub>2</sub> está ubicada inicialmente en el sitio vacante y paralela al eje longitudinal del nanotubo. En esta configuración se demostró una situación enlazante, característica de los procesos de quimisorción, de gran utilidad para el almacenamiento de sustancias químicas. Nuestros resultados también mostraron un buen número de posibilidades de configuraciones con la energía de adsorción negativa para el defecto de SW, sin embargo, en este caso se presentan fenómenos de adsorción física, ventajoso para un material como base de un sensor, ya que se caracteriza por energías de adsorción inferiores a la quimisorción con interacciones relativamente débiles. Podemos inferir entonces, que efectivamente, estos dos tipos de defectos podrían modificar favorablemente las propiedades de adsorción del nanotubo para ser más sensible al CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se espera que los nanotubos de carbono con defectos de MV y SW pudieran ser recursos potenciales para el almacenamiento de dióxido de carbono y de fabricación de sensores.

A través del uso de dopaje con átomos de Al y B no se obtuvieron resultados tan satisfactorios con respecto a los obtenidos en los nanotubos con defectos. El dopaje con Al no mejora en ningún caso la adsorción de la molécula en comparación con el nanotubo prístino. Por su parte, aunque el dopaje con B favorece ligeramente la adsorción del CO<sub>2</sub> con respecto al nanotubo dopado con Al cuando la molécula está orientada perpendicularmente no resulta tan prometedor como el uso de defectos.

Finalmente, el desarrollo de este proyecto puede servir de base para futuros trabajos que involucren el desarrollo experimental de los productos en cuestión. Estas tecnologías son una vía prometedora para la correcta detección de las emisiones de CO<sub>2</sub> en un futuro próximo. Por otra parte, el mercado mundial de los nanotubos de carbono se mantiene en continuo desarrollo al igual que el mercado de los sensores de gas, los pronósticos para el 2016 y 2020 respectivamente, son de alto crecimiento económico, lo que promueve actividades de investigación y desarrollo a su alrededor [92],[93].

Este trabajo condujo a la escritura de un artículo publicable denominado “Effect of topological defects on the adsorption of CO<sub>2</sub> gas on a metallic carbon nanotube: a DFT study” que reporta un estudio comparativo entre los nanotubos de carbono prístino (6,6) y con defectos de monovacancia y Stone-Wales, para mejorar la eficiencia de adsorción hacia el dióxido de carbono. En este, se estudian las energías de adsorción, las posiciones óptimas de adsorción y la orientación de CO<sub>2</sub> en la superficie de los nanotubos de carbono a partir de cálculos ab-initio.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. P. Dahl, "Density-Functional Theory. A practical Introduction," pp. 412–425, Jun. 2001.
- [2] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, "Siliceno , una nueva mirada al silicio en dos dimensiones," vol. 6, no. 10, pp. 35–44, 2013.
- [3] A. Rabti, N. Raouafi, and A. Merkoçi, "Bio(Sensing) devices based on ferrocene–functionalized graphene and carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 108, 2016.
- [4] Y. I. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, "Review of chemical vapor deposition of Graphene and Related Applications," pp. 2329–2339, 2013.
- [5] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 9, pp. 611–622, Aug. 2010.
- [6] N. O. Weiss *et al.*, "Graphene: An emerging electronic material," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 43, pp. 5782–5825, 2012.
- [7] M. J. Rivas Martínez, J. R. Ganzer, and M. L. Cosme Huertas, "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono," 2007.
- [8] "Global carbon nanotubes market - industry beckons." [Online]. Available: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>. [Accessed: 14-May-2015].
- [9] N. Sinha, J. Ma, and J. T. W. Yeow, "Carbon nanotube-based sensors.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 573–590, 2006.
- [10] E. Akbari *et al.*, "Analytical calculation of sensing parameters on carbon nanotube

based gas sensors.," *Sensors (Basel)*., vol. 14, pp. 5502–15, 2014.

- [11] S. S. Varghese, S. Lonkar, K. K. Singh, S. Swaminathan, and A. Abdala, "Recent advances in graphene based gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 218, pp. 160–183, 2015.
- [12] W. Li *et al.*, "First-principle study of SO<sub>2</sub> molecule adsorption on Ni-doped vacancy-defected single-walled (8,0) carbon nanotubes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 560–566, 2016.
- [13] E. Llobet, "Gas sensors using carbon nanomaterials: A review," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 179, pp. 32–45, 2013.
- [14] A. Srirangarajan and M. U. Kahaly, "Ab Initio Study of Topological Defects in Single Walled Carbon Nanotubes and their Effect on Gas Sensing Mechanism," *Enabling Sci. Nanotechnol.*, vol. 1341, pp. 379–383, 2011.
- [15] D. Akinwande and H.-S. P. Wong, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*, First. New York, 2011.
- [16] M. Picher, H. Navas, R. Arenal, E. Quesnel, E. Anglaret, and V. Jourdain, "Influence of the growth conditions on the defect density of single-walled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 7, pp. 2407–2416, 2012.
- [17] Q.-X. Zhou, C.-Y. Wang, Z.-B. Fu, Y.-J. Tang, and H. Zhang, "Effects of various defects on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes: A first principle study," *Front. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 200–209, 2014.
- [18] W. Li *et al.*, "First-principle study of SO<sub>2</sub> molecule adsorption on Ni-doped vacancy-

- defected single-walled (8,0) carbon nanotubes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 560–566, 2016.
- [19] M. Mittal and a. Kumar, “Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 203, pp. 349–362, 2014.
- [20] International Energy Agency, “CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights,” 2013.
- [21] A. K. Adhikari and K. S. Lin, “Improving CO2 adsorption capacities and CO2/N2 separation efficiencies of MOF-74(Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1348–1360, 2016.
- [22] S. U. Pamela A. Matson (Chair), “Advancing the Science of Climate Change,” in *NAS - America’s Climate Choices*, 2010, p. 2.
- [23] H.-S. P. Wong and D. Akinwande, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*, First. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [24] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348. pp. 56–58, 1991.
- [25] M. Kumar and Y. Ando, “Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production.,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, 2010.
- [26] Z. Wu *et al.*, “Preparation of carbon nanotubes/waterborne polyurethane composites with the emulsion particles assisted dispersion of carbon nanotubes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 114, pp. 50–56, 2015.

- [27] Tetik, "The electronic properties of doped single walled carbon nanotubes and carbon nanotube sensors," *Condens. Matter Phys.*, vol. 17, no. 4, p. 43301, 2014.
- [28] E. C. Jesús, J. Li, and C. R. Cabrera, "Latest Advances in Modified / Functionalized Carbon Nanotube-Based Gas Sensors," no. 2, 2013.
- [29] A. a. EL-Barbary, G. H. Ismail, and A. M. Babeer, "Effect of Monovacancy Defects on Adsorbing of CO, CO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> on Carbon Nanotubes: First Principle Calculations," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 287–294, 2013.
- [30] C. Soldano, "Progress in Materials Science Hybrid metal-based carbon nanotubes : Novel platform for multifunctional applications," vol. 69, pp. 183–212, 2015.
- [31] D. W. H. Fam, A. Palaniappan, a. I. Y. Tok, B. Liedberg, and S. M. Moochhala, "A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 1–7, 2011.
- [32] P. Qi *et al.*, "Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection," *Nano*, no. 2, 2003.
- [33] P. Kar and A. Choudhury, "Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 183, pp. 25–33, 2013.
- [34] N. Peng and Q. Zhang, "Sensing mechanisms of carbon nanotube based NH<sub>3</sub> gas detectors," pp. 1–15, 2002.
- [35] C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, N. Nunthaboot, V. Ruangpornvisuti, and B. Wannoo, "Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and

- Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes,” *J. Mol. Model.*, vol. 18, no. 8, pp. 3941–3949, 2012.
- [36] J. Kong, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors,” *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, 2000.
- [37] A. A. Peyghan, M. Noei, and M. B. Tabar, “A large gap opening of graphene induced by the adsorption of CO on the Al-doped site,” *J. Mol. Model.*, vol. 19, no. 8, pp. 3007–3014, 2013.
- [38] Q. Zhou *et al.*, “DFT study of oxygen adsorption on vacancy and Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes with Cr-doped,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 65, pp. 77–83, 2015.
- [39] C. S. Yeung, L. V. Liu, and Y. A. Wang, “Adsorption of Small Gas Molecules onto Pt-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 19, pp. 7401–7411, 2008.
- [40] D. R. Kauffman, D. C. Sorescu, D. P. Schofield, B. L. Allen, K. D. Jordan, and A. Star, “Understanding the sensor response of metal-decorated carbon nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 958–963, 2010.
- [41] C. Tabtimsai, B. Wannoo, and V. Ruangpornvisuti, “Theoretical Investigation of CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> adsorption onto Co-, Rh- and Ir-doped (5,5) single-walled carbon nanotubes,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 10, pp. 709–715, 2013.
- [42] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, “Density functional theory in the solid state,” 2014.

- [43] U. EPA, "US Environmental Protection Agency." .
- [44] W. I. Group to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Solomon *et al.*, "Frequently Asked Question 1.3."
- [45] U. S. Epa, "Inventory of U . S . Greenhouse Gas Emissions and Sinks," 2015.
- [46] IPCC, "Climate Change 2014 Synthesis Report," *Contrib. Work. Groups I, II III to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, pp. 1–151, 2014.
- [47] E. Canada, "Drivers and Impacts of Greenhouse Gas Emissions," pp. 3–5, 2015.
- [48] D. mercedes buitrago Benavides *et al.*, "Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero," 2007.
- [49] "IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change." [Online]. Available: <http://www.ipcc.ch/>.
- [50] S. S. Yu, Q. B. Wen, W. T. Zheng, and Q. Jiang, "Effects of doping nitrogen atoms on the structure and electronic properties of zigzag single-walled carbon nanotubes through first-principles calculations," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 16, p. 165702, Apr. 2007.
- [51] N. Saifuddin, A. Z. Raziah, and A. R. Junizah, "Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013.
- [52] E. Akbari, R. Yusof, M. T. Ahmadi, A. Enzevae, and M. Rahmani, "Analytical Assessment of Carbon allotropes for Gas Sensor Applications," *Measurement*, vol. 92, pp. 295–302, 2016.
- [53] P. Sehwat, C. Julien, and S. S. Islam, "Carbon nanotubes in Li-ion batteries : A

review,” 2016.

- [54] C. Li and G. Shi, “Carbon nanotube-based fluorescence sensors,” *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 19, pp. 20–34, 2014.
- [55] A. Udomvech, T. Kerdcharoen, and T. Osotchan, “First principles study of Li and Li+ adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 406, no. 1–3, pp. 161–166, 2005.
- [56] X. Shao, H. Luo, J. Cai, and C. Dong, “First-principles study of single atom adsorption on capped single-walled carbon nanotubes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 19, pp. 10161–10168, 2014.
- [57] S. Peng and K. J. Cho, “Ab initio study of doped carbon nanotube sensors,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 513–517, 2003.
- [58] Q. Wang and B. Arash, “A review on applications of carbon nanotubes and graphenes as nano-resonator sensors,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 82, pp. 350–360, 2014.
- [59] K. Kiani, “Nanomechanical sensors based on elastically supported double-walled carbon nanotubes,” *Appl. Math. Comput.*, vol. 270, pp. 216–241, 2015.
- [60] P. G. Collins, *Defects and disorder in carbon nanotubes*. 2009.
- [61] M. Grujicic, G. Cao, and R. Singh, “The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes.”
- [62] A. R. Ranjbartoreh and G. Wang, “Effect of Topological Defects on Buckling Behavior of Single-walled Carbon Nanotube,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 28, Sep. 2010.

- [63] M. Endo, S. Iijima, and M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*. 1996.
- [64] R. Afrin and N. a. Shah, "Room temperature gas sensors based on carboxyl and thiol functionalized carbon nanotubes buckypapers," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 60, pp. 42–49, 2015.
- [65] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and a J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications.," *Science*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–9, 2013.
- [66] S. Baldo *et al.*, "Defects and gas sensing properties of carbon nanotube-based devices," *J. Sens. Sens. Syst*, vol. 4, pp. 25–30, 2015.
- [67] K. Sharma, K. K. Saxena, and M. Shukla, "Effect of Multiple Stone-Wales and Vacancy Defects on the Mechanical Behavior of Carbon Nanotubes Using Molecular Dynamics," *Procedia Eng.*, vol. 38, pp. 3373–3380, 2012.
- [68] M. Tachibana, "Characterization of Laser-Induced Defect Sand Modification in Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy," *Phys. Chem. Prop. Carbon Nanotub.*, Feb. 2013.
- [69] M. Terrones, A. G. S. Filho, and A. M. Rao, "Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications," Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 531–566.
- [70] X. Shao, D. Li, J. Cai, H. Luo, and C. Dong, "First-principles study of structural and work function properties for nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 477–482, 2016.
- [71] Y. Zhang, J. Zhang, and D. S. Su, "Substitutional doping of carbon nanotubes with

- heteroatoms and their chemical applications.," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 5, pp. 1240–50, May 2014.
- [72] W. Yu, L. Wang, Y. Qi, L. Chen, L. Wang, and H. Xie, "The influence of nitrogen doping on thermal conductivity of carbon nanotubes," *Thermochim. Acta*, vol. 617, pp. 163–168, 2015.
- [73] P. DE Estructura De La Materia Integrantes, P. Loperena Jazmín, R. Ballesteros Adriana, R. González Carlos Andrés, and S. Vázquez Luis Daniel Contenido, "TEORIA DE FUNCIONES DE LA DENSIDAD."
- [74] R. O. Jones, "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future," 2015.
- [75] T. van Mourik, M. Bühl, and M.-P. Gaigeot, "Density functional theory across chemistry, physics and biology.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2011, p. 20120488, Mar. 2014.
- [76] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory. A practical Introduction*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [77] W. Koch and M. C. Holthausen, *Wolfram Koch , Max C . Holthausen A Chemist ' s Guide to Density Functional Theory*, vol. 3. 2001.
- [78] R. J. González Hernández, "Adsorción y difusión de metales de transición 3d sobre la superficie (0001)GaN. Estudio mediante DFT," Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [79] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional

approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, May 1981.

- [80] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [81] D. Henwood and J. D. Carey, “Molecular physisorption on graphene and carbon nanotubes: A comparative ab initio study,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 24, pp. 245413–1–10, 2007.
- [82] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993.
- [83] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, May 1994.
- [84] G. Kresse Av and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- [85] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [86] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994.
- [87] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector

- augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, Jan. 1999.
- [88] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 1396–1396, Feb. 1997.
- [89] “The VASP site.” [Online]. Available: <http://www.vasp.at/>. [Accessed: 05-Nov-2014].
- [90] J. T. W. Yeow and Y. Wang, “A review of carbon nanotubes-based gas sensors,” *J. Sensors*, vol. 2009, 2009.
- [91] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles,” vol. 13, pp. 195–200, 2002.
- [92] “Global Markets and Technologies for Carbon Nanotubes - NAN024E.” [Online]. Available: <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/carbon-nanotubes-markets-technologies-nan024e.html>. [Accessed: 14-May-2015].
- [93] “Gas Analyzer Market worth \$3.0 Billion by 2020.” [Online]. Available: <http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/gas-analyzers-and-gas-sensors.asp>. [Accessed: 18-Feb-2016].