



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería -Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería mención Ingeniería
Química

Simulación computacional de la reactividad de nanomateriales de carbono en presencia de defectos de tipo Throrer-Stone-Wales

Alejandro Boris Silva Tapia

CONCEPCIÓN-CHILE

2011

Profesor Guía: Ljubisa Radovic

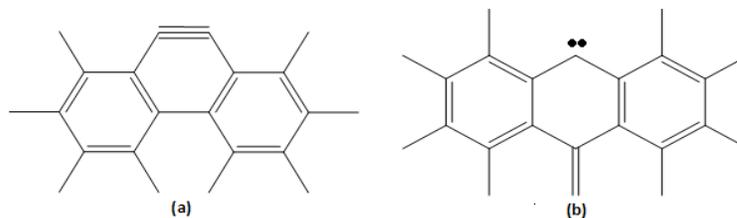
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

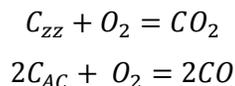
Sumario

El descubrimiento de los nanomateriales de carbono y sus múltiples aplicaciones innovadoras son de gran interés para los científicos e ingenieros del siglo XXI. En base a esto se propuso estudiar mediante química cuántica, el impacto que tiene sobre la oxidación la incorporación de defectos tipo Thrower-Stone-Wales en la red cristalina de nanotubos y grafenos.

Se seleccionaron dos moléculas prototipo de nanotubo de carbono con sitio activo de tipo carbino (en bordes armchair, (a)) o carbeno (en bordes zig-zag, (b)).



Estos definen a su vez dos láminas de grafeno análogas con las cuales se comparan sus propiedades electrónicas y termoquímicas al ser sometidas a oxidación con oxígeno molecular de la siguiente forma.



Posteriormente a cada nanotubo y grafeno se le incorporó un defecto tipo TSW y se contrastaron sus propiedades, y su comportamiento oxidativo con su análogo sin defecto. Adicionalmente, se modificó la posición del defecto en el nanotubo para analizar los efectos sobre la naturaleza de los sitios carbino y carbeno.

Los resultados obtenidos usando el software comercial Gaussian 03, mostraron que la incorporación del defecto provoca grandes diferencias en el comportamiento del estado fundamental tanto de moléculas armchair como zig-zag. Esto a su vez influye directamente en la reactividad de los sitios activos y contribuye a su relativa inestabilidad termodinámica. En el caso de las moléculas armchair el estado fundamental del nanotubo puede cambiar de singlete (sin electrones desapareados) a triplete (con dos electrones desapareados), sucediendo lo inverso en el nanotubo zig-zag; el cual cambió de multiplicidad singlete a triplete. En el grafeno la incorporación del defecto TSW no provoca cambios del estado fundamental. Al variar la ubicación del defecto en la molécula y de esa forma el entorno del sitio activo (hexágono vs pentágono v/s

heptágono) se provocaron cambios en la quiralidad y en el estado fundamental del nanotubo zig-zag: triplete para sitio activo carbeno en el hexágono, y singlete en el heptágono y pentágono.

Para todas las moléculas prototipo estudiadas la oxidación es exotérmica y espontánea. Las estructuras *armchair* son las más susceptibles a la adsorción de O₂ debido a las bajas barreras energéticas encontradas (<2,5 kcal/mol). Se encontró el mismo mecanismo de reacción para las moléculas armchair con y sin defecto, con barreras energéticas de alrededor de 59-63 kcal/mol para la desorción de CO.

Para la oxidación del grafeno zig-zag se encontraron dos mecanismos de reacción. El primero favorece la formación de una estructura tipo lactona para posteriormente dar origen a la molécula de CO₂ con barreras energéticas alrededor de 86-91 kcal/mol, siendo estas altas al compararlas con la literatura y con las encontradas aquí para moléculas armchair. En el segundo mecanismo encontrado el estado de transición muestra la ruptura del enlace C-C en el anillo de benceno, evitando así la formación de la estructura tipo lactona. La energía de activación asociada a este mecanismo es de 40 kcal/mol para el grafeno sin defecto y de 15 kcal/mol para el grafeno con defecto, siendo este mecanismo coherente con la literatura. En el caso del grafeno sin defecto los resultados anticiparon la existencia de una competencia entre la inserción de oxígeno (primer mecanismo) y la ruptura del enlace C-C (segundo mecanismo) para generar CO₂, ya que las barreras energéticas son similares: 37 vs. 42 kcal/mol. Los resultados de este trabajo entregaron parámetros cinéticos consistentes con la literatura, los cuales pueden ser usados por ejemplo: en procesos de purificación tanto de nanotubos como grafenos, o bien en la optimización y diseño de procesos de gasificación o combustión de carbones (grafenos).