

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO SOBRE NANOCONOS Y NANOTUBOS DE CARBÓN

Alberto G. Albesa, José L. Vicente

INIFTA (Depto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, CICPBA, CONICET)
Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (B1904DPI), La Plata, RA

Keywords: Nanoconos, nanotubos, adsorción, calor isostérico, mecanismo

ABSTRACT

We studied the adsorption of nitrogen on nanostructures of carbon with cylindrical (nanotubes) and conical (nanocones) geometries, when their ends are open or closed. It was found that the adsorption capacity of open nanotubes is more than in the open nanohorns. Calculations of the isosteric heat of adsorption were performed for both structures and it appears that, it is smaller for nanocones than for nanotubes in case that both are closed, on the entire range of pressures. For open structures at low pressure the isosteric heat of adsorption is greater for nanocones than for nanotubes, and increasing the pressure, the opposite behaviour is observed. / *Se estudió la adsorción de nitrógeno sobre nanoestructuras de carbón con geometría cilíndrica (nanotubos) y cónica (nanoconos), tanto con sus extremos cerrados como abiertos. Se encontró que la capacidad de adsorción de los nanotubos abiertos es mayor que la de los nanoconos abiertos. Se realizaron cálculos del calor isostérico de adsorción para ambas estructuras y se observó que es menor para los nanoconos cerrados que para los nanotubos cerrados en todo el rango de presiones. Para el caso de estructuras abiertas, en la zona de bajas presiones el calor isostérico es mucho mayor para los nanoconos que para los nanotubos y al aumentar la presión, se encuentra lo contrario.*

Corresponding author: albesa@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCION

Los nanocuernos (nanohorns) de carbono fueron identificados por primera vez en 1999[1]. Al igual que los fullerenos y los nanotubos de paredes simples, los nanocuernos están formados por una pared de átomos de carbonos con hibridación sp^2 . Los nanocuernos poseen una estructura tubular con un diámetro que varía entre los 2 y 5 nm. A lo largo de su eje no conserva la misma estructura tubular (nanotubo) sino que uno de los extremos adopta una forma cónica (nanocono)[2,3]. Respecto a los agregados o racimos de estas estructuras tubulares, la principal diferencia es que en los nanotubos puros todos los ejes son paralelos, mientras que los nanocuernos adoptan distintas direcciones y formas (esféricas o “dalias” [4], de arbustos o “buds”, cerradas o “seeds”), quedando siempre los vértices de los conos en dirección hacia el exterior. Respecto a la porosidad, los agregados de nanocuernos presentan dos tipos de poros: externos, es decir poros intersticiales formados entre nanocuernos individuales de los agregados, e internos, es decir en el espacio interior de los nanocuernos. La aparición de este último tipo de poros, requiere que los nanocuernos hallan sido sometidos a algún tipo de tratamiento, para poder abrirlos [5-7] La potencial aplicación de los nanocuernos ha sido ampliamente puesta en evidencia, tanto para el almacenamiento de metano [8,9], el soporte de catalizadores [10,11] o el empleo como tamices moleculares [5]. El almacenamiento de gas natural (compuesto principalmente por metano), ha cobrado gran interés, al ofrecer la posibilidad de su empleo como combustible alternativo a los hidrocarburos líquidos, cuya combustión ofrece significativas ventajas medio ambientales. A pesar de esto, el estudio de los pasos elementales de adsorción sobre estas estructuras no está muy avanzado: se han efectuado descripciones de la adsorción de nitrógeno en el interior de los nanocuernos [12] mediante un modelo de sustrato continuo, y más recientemente se analizó la adsorción de neón y tetra fluoruro de carbono sobre nanocuernos cerrados [13,14]. Teniendo en cuenta la importancia que representa el empleo de modelos atomísticos [15], en el presente trabajo realizamos simulaciones de adsorción de nitrógeno en el interior y exterior tanto de las estructuras elementales, que constituyen los nanocuernos, es decir los nanoconos y los nanotubos de paredes simples, ya sea para el caso en que los mismos se encuentren cerrados o abiertos, asimismo calculamos los calores isostéricos de adsorción a fin de obtener información básica que permita comprender los mecanismos de llenado de este tipo de sustratos.

METODOLOGÍA

Se realizaron simulaciones Montecarlo utilizando el conjunto gran canónico (GCMC).

En el conjunto gran canónico las variables que se mantienen fijas son el potencial químico, el volumen y la temperatura (μ, V, T), dado que el número de moléculas no es una variable fija, ésta varía durante el transcurso de la simulación y es especialmente útil a la hora de estudiar el comportamiento de las interfases. El número promedio de partículas en el sistema queda dado por las condiciones externas. En este conjunto además las partículas presentes en el sistema pueden moverse de acuerdo a la probabilidad de aceptar dicho movimiento dada por de la ecuación (1), también pueden crearse y destruirse dentro del sistema con probabilidades de aceptación dadas por las ecuaciones (2) y (3) respectivamente;

$$P_{cre} = \min\{1, 1/(N+1)\exp[B-\Delta E/kT]\} \quad (1)$$

$$P_{des} = \min\{1, N \exp[\Delta E/kT-B]\} \quad (2)$$

$$B = \ln(fV/kBT) \quad (3)$$

Donde P_{cre} es la probabilidad de aceptar la creación, P_{des} la probabilidad de aceptar la destrucción de una partícula, V es el volumen del sistema, y N es el número de partículas. En la presente contribución, se realizaron simulaciones sobre los siguientes sólidos:

- Nanotubos de carbón, con los extremos cerrados
- Nanotubos de carbón, con los extremos abiertos
- Nanoconos de carbón, con la base cerrada.
- Nanoconos de carbón, con la base abierta.

Las bases, tanto de los nanoconos como de los nanotubos, tienen un diámetro de 2.5 nm. Para la simulación de los nanotubos se consideraron condiciones periódicas de contorno sobre el eje de simetría, de forma que estos poseyeran una longitud infinita. El largo de los nanoconos es de aproximadamente 4 nm. En la Figura 1 se muestra un esquema de las estructuras.

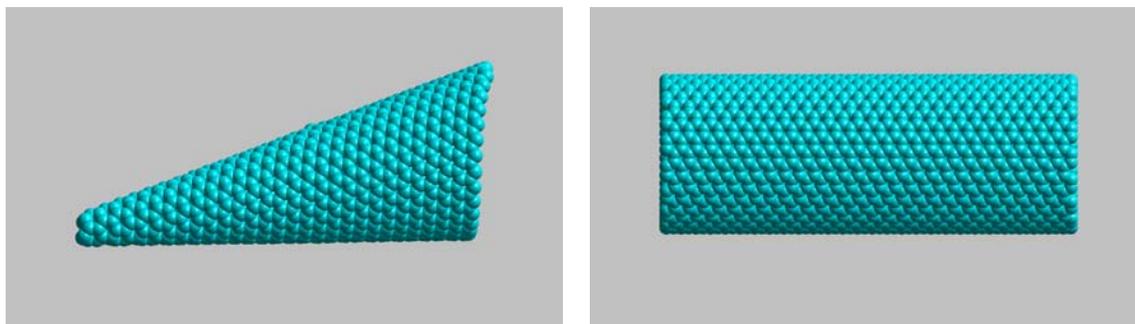


Fig.1: Esquema de la estructuras estudiadas a)Nanocono b)Nanotubo

La interacción entre las moléculas adsorbidas se modeló mediante el potencial de Lennard-Jones 6-12.

$$\varphi^{xx}(r) = 4\epsilon^{xx} \left[\left(\frac{\sigma^{xx}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{xx}}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

Que describe la energía potencial entre dos moléculas de nitrógeno, o entre una molécula de nitrógeno y un átomo de la superficie carbonosa cuando se encuentran a una distancia r . Para calcular la interacción entre una molécula de nitrógeno y un átomo de carbono se utilizaron las reglas de Lorentz Berthelot. La energía de interacción entre las moléculas de nitrógeno y las superficies es del tipo L-J, considerando la aditividad mediante pares. Es decir la interacción con un cluster es la suma de las interacciones de L-J con cada uno de los átomos de C que componen la superficie. En la Tabla 1 se muestran los parámetros empleados.

Tabla 1. Parámetros de interacción de Lennard Jones

	ϵ^{xx}/k_B	$\sigma^{xx} / \text{Å}$
Nitrógeno (X=f)	94.95K	3.55
C (X=s)	28 K	3.40

Detalles de la simulación

Los consideraciones y parámetros tomados en cuenta en las simulaciones fueron:

- i) Caja de simulación cúbica de 10σ de lado;
- ii) Radio de corte de 2.5σ ;
- iii) Número de pasos de termalización creación /destrucción /desplazamiento 2.5×10^6 , número de pasos para el promedio estadístico 5.0×10^4 ;
- iv) Correcciones de largo alcance debido al radio de corte

Otra de las ventajas del método GCMC es que también permite obtener información sobre el calor isostérico de adsorción. El calor isostérico se define como la diferencia entre la entalpía molar del adsorbato en la fase vapor y la entalpía molar parcial de la fase adsorbida. La entalpía molar es la suma de la energía interna molar y el producto de la presión y el volumen molar de esa fase. Con la aproximación del comportamiento del gas ideal y despreciando el volumen molar de la fase adsorbida, se puede aproximar el calor isostérico como:

$$-\Delta H^0 = RT - E_t^s + E_t^g \tag{5}$$

donde E es la energía molar interna, R la constante de los gases y T la temperatura. Si la energía cinética no cambia durante el proceso de adsorción, la diferencia en la energía interna es igual a la diferencia en la energía potencial. La energía potencial molar parcial Q_{st} puede calcularse aplicando la teoría de fluctuaciones [16] y puede ser expresada como

$$Q_{st} = RT - \left\{ \frac{[\langle E_t N \rangle - \langle E_t \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} \right\} \tag{6}$$

RESULTADOS, DISCUSION

Estructuras cerradas:

En la Figura 2 se observan las isotermas simuladas a 77K para ambas estructuras cerradas. Se observa que a bajas presiones los nanotubos adsorben mayor cantidad de nitrógeno y a medida que la presión aumenta las capacidades se hacen iguales.

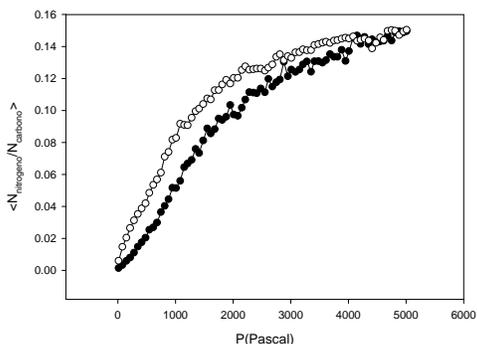


Figura 2: Isotermas a 77K. Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos

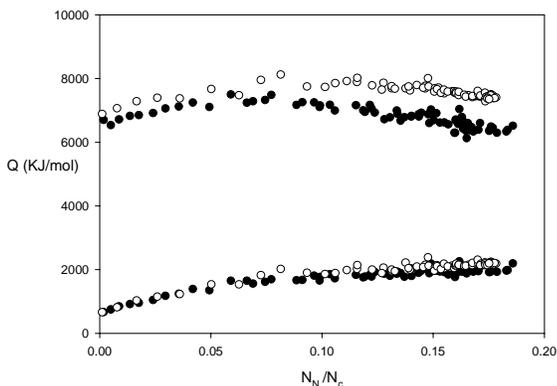


Figura 3: Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido

En la Figura 3 se muestran los calores isostéricos. El calor isostérico de adsorción calculado para el nanotubo es mayor que para el nanocono en todo el rango de cubrimiento, sin embargo, a cubrimiento cero los dos calores se acercan al mismo valor (aproximadamente 6.7 KJ/mol)

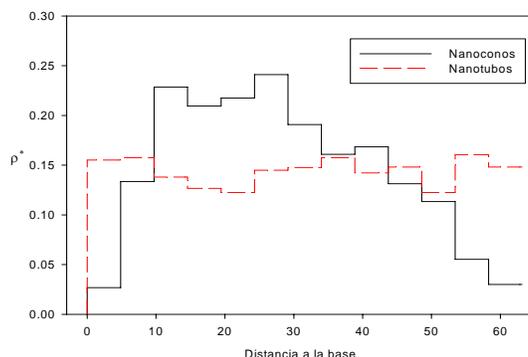


Figura 4: Perfiles de Densidad

En la Figura 4 se muestran los perfiles de densidad en función de la distancia a lo largo del eje de simetría. En los nanotubos, la distribución de moléculas a lo largo del eje de simetría es aproximadamente constante, mientras que en el nanocono, la distribución pasa por un máximo. Esto se debe a que existen dos factores que influyen en la adsorción, por un lado, mientras mayor sea la superficie (es decir el diámetro del nanocono o nanotubo) mayor va a ser la cantidad adsorbida, sin embargo, también se debe tener en cuenta el factor energético, y a medida que la molécula se acerca a la base del cono la contribución de los átomos vecinos es menor pues existen menos átomos. Es decir, una de las contribuciones aumenta con el número de átomos y la otra disminuye, esto provoca la aparición de un máximo. El diámetro del nanocono en la región donde se presenta dicho máximo varía desde 1.6 nm a 1.2 nm.

Estructuras abiertas

Como era de esperar, al considerar el interior de las estructuras, la capacidad de adsorción de los sustratos aumenta notablemente, siendo este aumento mayor en el caso del nanotubo, esto puede deberse a que el vértice del nanocono, debido a lo pequeño de su diámetro, posea una zona que resulta impenetrable a las moléculas de nitrógeno; sin embargo, el solapamiento de los potenciales de interacción cerca de la punta generan un sitio de adsorción de alta energía, como se observa en los calores de adsorción de la Figura 6, siendo en este caso la energía de adsorción a bajos cubrimientos, mayor para el nanocono que para el nanotubo.

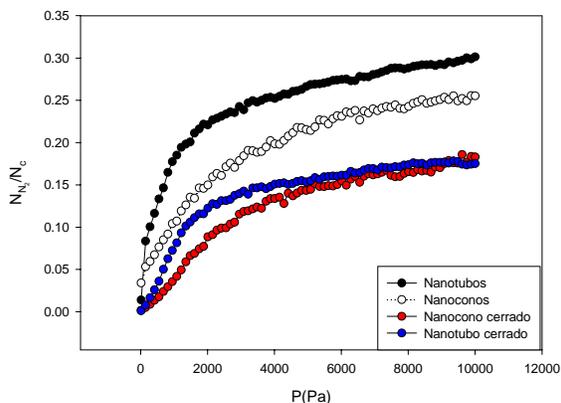


Figura 5. Isotermas de adsorción de N_2

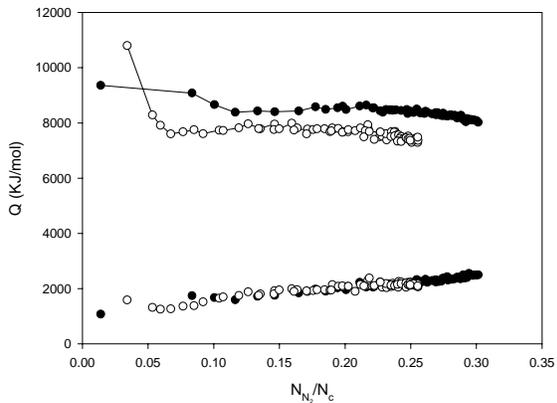


Figura 6. Calor isostéricos: Los círculos abiertos corresponden al nanotubo y los círculos cerrados a los nanoconos. Los puntos inferiores corresponden a las interacciones fluido-fluido

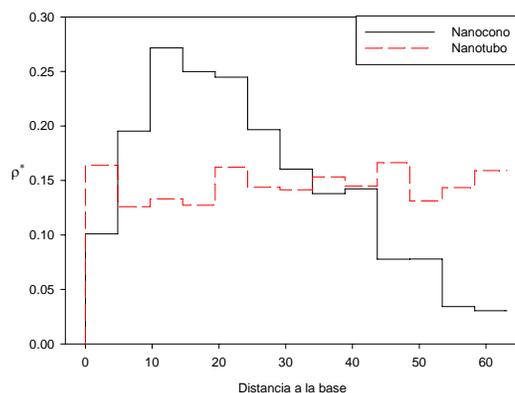


Figura 7. Perfiles de densidad

CONCLUSIONES

En el presente trabajo describimos las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre nanotubos y nanoconos de carbono abiertos y cerrados, como componentes básicos de los nanocuernos. Encontramos que el mecanismo de llenado de los poros interiores es distinto en dichas estructuras, siendo el llenado de los nanotubos un mecanismo por capas, mientras que el llenado de los nanoconos es progresivo, desde zonas de mayor potencial, cerca del vértice, hacia las zonas de menor potencial, próximas a la base. Por el contrario, la adsorción sobre la superficie es igual para ambas estructuras.

La pequeña diferencia que se observa en el calor isostérico en las superficies cerradas se debe exclusivamente a la topografía de los sustratos. En las superficies abiertas, la diferencia en el calor isostérico de adsorción es mucho mayor, siendo mayor para el nanocono que para el nanotubo a bajas presiones. Esto puede explicarse por el hecho que los nanoconos poseen una zona de gran energía potencial cerca de su vértice.

Al abrir los sustratos, es decir, al permitir el acceso a los espacios interiores, vemos que los nanotubos poseen mayor capacidad de adsorción, porque los nanoconos en las proximidades del vértice, a pesar de contar con una zona de gran energía potencial, tienen una región inaccesible a las moléculas de nitrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Aldo Migone por su interesante y estimulante discusión de los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

- 1-Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. Chem.Phys. Lett. 1999, 309, 165-170.
- 2- Murata, K.; Kaneko, K.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Chem. Phys. Lett. 2000,331, 14-20
- 3-Murata, K.; Kaneko, K.; Steele, W.A.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Kasuya, D.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Nano Lett. 2001, 1, 197-199
- 4- Yamaguchi, T.; Bandow, S.; Iijima, S. Chem. Phys. Lett. 2004, 389, 181-185.
- 5-Bekyarova, E.; Kaneko, K.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Huidobro, A.; Rodriguez-Reinoso, F. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4479-4484.
- 6-Yudasaka, M.; Fan, J.; Miyawaki, J.; Iijima, S. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 8909-8913.
- 7-Yang, C.-M.; Noguchi, H.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Hashimoto, A.; Iijima, S.; Kaneko, K. Adv.Mater. 2005, 17, 866-870.

- 8-Bekyarova, E.; Murata, K.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Tanaka, K.; Kanoh, H.; Kaneko, K. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4681-4684.
- 9-Murata, K.; Hashimoto, A.; Yudasaka, M.; Kasuya, D.; Kaneko, K.; Iijima, S. Adv. Mater. 2004, 16, 1520-1522.
- 10-Nisha, J.A.; Yudasaka, M.; Bandow, S.; Kokai, F.; Takahashi, K.; Iijima, S. Chem. Phys. Lett. 2000, 328, 381-386.
- 11-Bekyarova, E.; Hashimoto, A.; Yudasaka, M.; Hattori, Y.; Murata, K.; Kanoh, H.; Kasuya, D.; Iijima, S.; Kaneko, K. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3711-3714.
- 12-T. Ohba, K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka and S. Iijima. Nano Letters (2001), Vol. 1, No.7, pp. 371-373
- 13-Krungleviciute V, Aldo D. Migone AD, Pepka M, Carbon 47 (2009) 769 –774
- 14-Krungleviciute V, Calbi MM, Wagner JA, Migone AD J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (15), pp 5742–5746
- 15-Albesa, A.G., Llanos, J.L., Vicente, J.L.. Langmuir 2008; 24 (8): 3836-40
- 16- Hill, T. Statistical Mechanics; Dover: New York, 1956