

## Capítulo 1 Propiedades estructurales y magnéticas de grafeno con ferritas de cobalto

### Chapter 1 Structural and magnetic properties of graphene with cobalt ferrites

PAGES-PACHECO, Ángeles Yolanda†, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal, FLORES-GIL, Aaron y MARTÍNEZ-VARGAS, Sergio

*Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Ángeles Yolanda, Pagés-Pacheco* / **ORC ID:** 0000-0003-4535-7161, **CVU CONACYT ID:** 1005832

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORC ID:** 000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 2<sup>er</sup> Coautor: *Aaron, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Sergio, Martínez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0003-4605-0557, **CVU CONACYT ID:** 100782

**DOI:** 10.35429/H.2021.12.1.1.12

A. Pagés, S. Martínez, C. Patiño y A. Flores

\* 060803@mail.unacar.mx

S. Figueroa, B. Pérez, J. Flores, L. Santis. (AA. VV.) Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-©ECORFAN-México, Campeche, 2021.

## Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio exploratorio computacional a través de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) de los efectos estructurales del grafeno, al incorporar óxidos de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y diversas geometrías (conformaciones) de la estructura de la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sobre láminas de grafeno de diferentes dimensiones prístino y modificado con defectos (vacantes), que permitan generar nanomateriales a base de grafeno con propiedades magnéticas. Los cálculos fueron realizados empleando funcionales híbridos B3LYP y PBE0, realizándolos de manera escalonada, partiendo de las estructuras más sencillas y de menor tamaño hasta alcanzar sistemas con mayor número de átomos. Se encontró que los nanocompuestos formados por una lámina de grafeno con defecto tipo vacante y óxido ferroso u óxido férrico generaron estructuras más estables, comparadas con las estructuras con el grafeno prístino. En ambos casos se observó que el Fe ocupó la posición del carbono en el sitio vacante del grafeno, confiriéndole mayor estabilidad a la estructura. También, se estudió la interacción de la ferrita de cobalto en distintas conformaciones con una lámina de grafeno prístino; los cálculos computacionales demostraron que es viable la formación de un nanocompuesto estabilizado por fuerzas de van der Waals y dipolo-dipolo inducido. Este estudio brindó una base teórica sólida que permite interpretar y explicar las diversas características estructurales y propiedades que potencialmente presentaría este nanocompuesto.

## Nanocompuesto magnético, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Grafeno, DFT

### Abstract

In the present work, an exploratory computational study was carried out through the density functional theory (DFT) of the structural effects of graphene, by incorporating iron oxides ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and various geometries (conformations) of the ferrite structure of cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) on pristine and modified graphene sheets of different dimensions with defects (vacant), which allow the generation of graphene-based nanomaterials with magnetic properties. The calculations were carried out using hybrid functionalities B3LYP and PBE0, carried out in a staggered manner, starting from the simplest and smallest structures until reaching systems with a greater number of atoms. It was found that nanocomposites formed by a graphene sheet with a vacant type of defect and ferrous oxide, or ferric oxide generated more stable structures, compared to the structures with pristine graphene. In both cases, it was observed that Fe occupied the position of carbon in the vacant site of graphene, conferring greater stability to the structure. Also, the interaction of cobalt ferrite in different conformations with a pristine graphene sheet was studied; The computations showed that the formation of a stabilized nanocomposite by van der Waals forces and induced dipole-dipole is viable. This study provided a solid theoretical basis that allows us to interpret and explain the various structural characteristics and properties that this nanocomposite would potentially present.

## Magnetic composite, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Graphene, DFT

### 1.1 Introducción

Los materiales magnéticos se han posicionado como un valioso campo de interés científico-tecnológico, sobre todo en la fabricación e investigación de materiales magnéticos nanoestructurados (Jeevanandam *et al.*, 2018). Recientemente, la necesidad de nuevas funciones específicas ha impulsado al incremento en la investigación y desarrollo de nuevos materiales, en consecuencia, los materiales híbridos multifuncionales se han convertido en un nuevo tipo de plataforma polivalente, que tiene aplicaciones muy importantes en una amplia gama de aplicaciones (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019; Povolotskaya *et al.*, 2015). Así mismo, el grafeno ha atraído, cada vez más, la atención de los investigadores, debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, mecánicas, entre otras. Sin embargo, el comportamiento casi inerte y no magnético del grafeno puro lo hace inadecuado para aplicaciones que requieran propiedades magnéticas, por lo que se sugieren diferentes métodos para solucionar este problema como (*Tipsawat et al.*, 2018): creación de defectos en la estructura cristalina del grafeno (vacantes) o sustituyendo los átomos de carbono con metales de transición, este último es una buena forma de conferirle un comportamiento magnético, el hecho de dopar el grafeno con metales de transición como Fe, Co y Ni (Cortés-Arriagada & Villegas-Escobar, 2017) promueven en la estructura el mejoramiento de sus propiedades; las investigaciones han demostrado que la presencia de átomos magnéticos da como resultado un orden ferromagnético.

La incorporación de diferentes tipos de nanopartículas de materiales cerámicos y específicamente óxido de hierro, es de gran interés científico y tecnológico porque ambos materiales poseen interesantes propiedades electrónicas y magnéticas respectivamente (Ji *et al.*, 2016). La ferrita de cobalto es un óxido mixto de hierro cuya fórmula química es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que comúnmente posee un comportamiento ferrimagnético (Tabit *et al.*, 2018). La interacción entre la estructura del grafeno y la de la estructura de espinela inversa que posee la ferrita de cobalto son relevantes para determinar las propiedades y el desempeño de éste nanocompósito, por lo que agregar nuevos grupos funcionales para el grafeno es un paso importante para dirigir sus aplicaciones, pretendiendo evaluar la viabilidad de funcionalizar láminas de grafeno 2D con materiales ferromagnéticos en nanoescala.

Con ayuda de herramientas computacionales se puede describir tanto la dinámica de los núcleos como de los electrones por la teoría cuántica, y en este contexto, las propiedades físicas y químicas de los nanocompósitos propuestos además de explicar o predecir el comportamiento de las moléculas, y su interacción como parte de un sistema basado en el desarrollo de habilidades matemáticas y métodos numéricos (Cortés-Arriagada & Villegas-Escobar, 2017). La principal herramienta siempre ha sido la teoría cuántica, siendo la teoría funcional de la densidad (DFT) uno de los métodos más utilizados en el cálculo cuántico de la estructura electrónica de la materia, en el que la función de la energía de los electrones se minimiza en relación con la densidad de electrones (Baseden & Tye, 2014), proporcionando información cualitativa y cuantitativa sobre la estructura y propiedades de los materiales de estudio (Boustani, 2020).

En este trabajo, se investigan los efectos estructurales, geométricos y energéticos al incorporar moléculas simplificadas de óxido de hierro ( $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) con el fin de explorar su interacción con una lámina de grafeno, para conseguir nanocompósitos magnéticos con influencia electrónica y magnética que aportan ambas sustancias. Se estudian estructuras optimizadas a partir de cálculos computacionales basados en DFT. La incorporación de los óxidos metálicos podría modificar las propiedades del grafeno al presentar un comportamiento magnético correspondiente a las contribuciones magnéticas y estructurales al integrar estos óxidos metálicos al grafeno.

## 1.2 Metodología a desarrollar

### 1.2.1 Construcción general de la lámina de grafeno

La geometría del grafeno es simple y regular, y la estructura plana infinita fue creada fácilmente tomando una sola capa de la estructura cristalina del grafito. Se consideraron secciones bien delimitadas con los bordes definidos, enlazando átomos de hidrógenos a los carbonos de los bordes para satisfacer su valencia 4 (Vijayaraghavan & Iliut, 2017). Se usó el software Material Studio versión 4.3 para construir la estructura ideal de una lámina de grafeno partiendo del grafito y aplicando los parámetros cristalográficos. Se construyó a partir de un templete con los parámetros de red y el grupo espacial correspondiente. Posteriormente, se eliminaron las capas o laminas extras para conservar solo una de ellas y finalmente, se construyó una súper celda que dio como resultado una lámina de mayores dimensiones.

### 1.2.2 Métodos computacionales

Los cálculos realizados están basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando los métodos de pseudopotencial autoconsistente, implementando un código en el software Orca 4.0, a través de la interfaz gráfica Gabedit 2.5.0, el cual es una herramienta de usuario para este tipo de paquetes químicos computacionales. De acuerdo con estudios previos de cálculos computacionales basados en ferritas de cobalto se decidió simplificar el sistema molecular comenzando simplemente con óxido ferroso ( $\text{Fe=O}$ ) como una simplificación de la ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , para reducir considerablemente el tiempo del cálculo computacional (Ostovari *et al.*, 2018). El cálculo de estos sistemas se realizó en base a un análisis comparativo entre dos tipos de métodos de los funcionales híbridos B3LYP y PBE0 (Robles & Manzanilla, 2020), ambos con una base 6/31G y una multiplicidad de spin de 1. Para incrementar un poco la complejidad en la estructura se estudió la incorporación de una molécula de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, debido a la dificultad y carga computacional se procedió a reducir la molécula a la mitad para facilitar el cálculo de la estructura. Todas las estructuras se estudiaron a una distancia promedio de 2.5 Å entre los átomos más cercanos de la lámina de grafeno y el óxido férrico.

Para las estructuras de las ferritas de cobalto y la lámina del grafeno, se decidió hacer un análisis por separado para posteriormente obtener una geometría adecuada, acercando una a la otra para poder analizar mejor el comportamiento de interacción entre ambas. El cálculo de estas geometrías se realizó utilizando PBE0/3-21G. Esta elección se basó en que el funcional PBE0 se ha utilizado ampliamente para estudiar la interacción del grafeno dopado (LIU *et al.*, 2019), principalmente debido a que proveen la mejor relación teórica-experimental y costo computacional. Además, se estudiaron 6 conformaciones estructurales de la ferrita de cobalto.

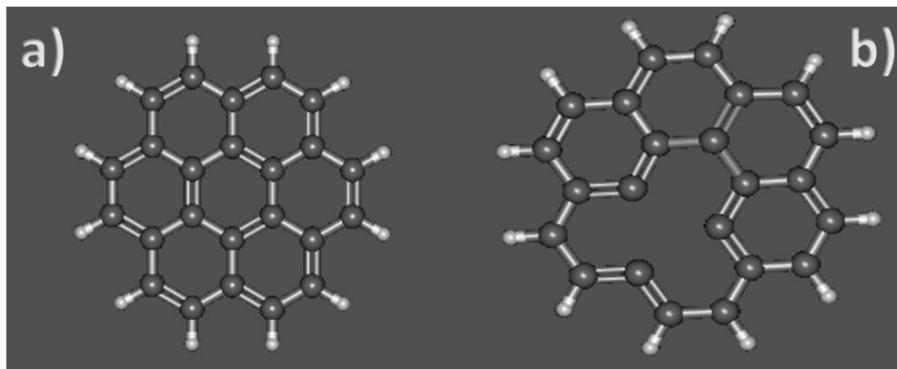
### 1.3 Resultados

Los estudios realizados en DFT de estos nanocompuestos permitieron examinar y analizar el efecto de la presencia de las diferentes estructuras cristalinas de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en presencia de láminas de grafeno de diversas dimensiones. Fueron obtenidas las estructuras individuales, a las cuales se les pudo determinar las distancias de enlace intermoleculares y las energías resultantes de las interacciones entre ambas moléculas.

#### 1.3.1 Nanocompuesto de grafeno-FeO

Partiendo de una lámina de grafeno saturada con átomos de hidrógeno enlazados a los carbonos terminales de los bordes con dimensiones de C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> (L1 en la figura 1.1a) se obtuvo un análisis comparativo de la geometría y dimensiones de la lámina de grafeno pristino y con una imperfección (hueco o vacante) (Zhou *et al.*, 2017) modificando el anillo bencénico central de la lámina (L2 en la figura 1.1b).

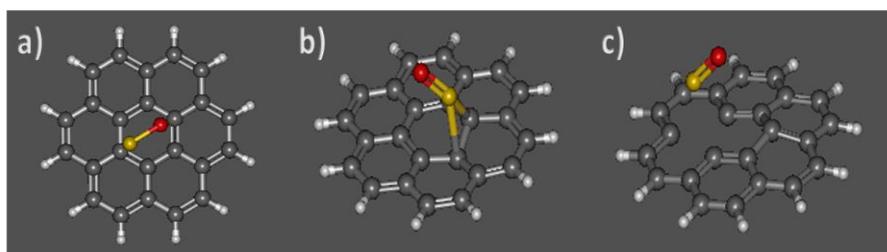
**Figura 1.1** Láminas de grafeno (las esferas grises representan al carbono y las blancas al hidrogeno): a) lámina pristina (L1), b) lámina con una vacante (L2)



Fuente: (Elaboración propia)

Después, se estableció un estudio exploratorio para investigar los efectos producidos por la interacción con el óxido de ferroso (Fe=O), el cual se colocó en el centro de la lámina de grafeno L1 y L2 a una distancia inicial de 2.5 Å obteniendo las Estructuras 1, 2 y 3 (Figura 1.2). Los cambios en la geometría y las propiedades del nanocompuesto fueron analizados en términos de la relación de interacción Fe/C que se ve reflejada en los resultados geométricos.

**Figura 1.2** Estructuras propuestas: a) FeO paralelo al grafeno (Estructura 1), b) FeO perpendicular al grafeno (Estructura 2) y c) FeO paralelo a grafeno con una vacante (Estructura 3)



Fuente: (Elaboración propia)

El estudio exploratorio y comparativo de las estructuras estudiadas computacionalmente se basó en los tres modelos distintos de las láminas de grafeno de una misma dimensión y con defectos en su superficie. Fueron analizadas las interacciones intermoleculares resultantes entre estas láminas de grafeno y la molécula de Fe=O (ver Figura 1.2). Las estructuras de estos nanocompuestos formados con cada uno de los defectos en las láminas de grafeno fueron optimizadas para evaluar el comportamiento del Fe=O frente a la lámina de grafeno modificada; y determinar la conformación más estable que permita generar un nanomaterial a base de grafeno con propiedades magnéticas.

En la Tabla 1.1 se presentan las energías y distancias obtenidas. Al analizar los nanocompuestos 1, 2 y 3 y haciendo un comparativo entre los resultados obtenidos con los funcionales B3LYP y PBE0 estudiados se observaron menores energías al usar la teoría B3LYP. Sin embargo, los niveles de energía entre las estructuras 1 y 2 presentaron valores muy cercanos; mientras que la estructura 3, la cual presenta una vacante, destacó al ser la que obtuvo los niveles de energías más bajos, resultando ser el nanocompuesto más estable. Al analizar las distancias intermoleculares entre la lámina de grafeno y la estructura de óxido de hierro, los cálculos usando el funcional PBE0 generaron la estructura con las distancias de menor longitud con relación a ambas (láminas de grafeno y Fe=O), concordando con los resultados de energía. Por lo tanto, fue posible afirmar que ambos funcionales de la densidad son apropiados para optimización de estas estructuras, destacando la estructura 3, la cual se compone de la lámina de grafeno que posee un defecto tipo vacante, dando como resultado una geometría cuya interacción con el Fe=O la convierte en la estructura más estable obtenida, lo que concuerda con los resultados obtenidos en (Thivasasith *et al.*, 2015). Además, esto generó una estructura del grafeno más reactiva, logrando así obtener una estructura en la cual puede presumir que posee propiedades magnéticas por la presencia de la ferrita.

**Tabla 1.1** Energías y distancias calculados para el nanocompuesto Grafeno-FeO

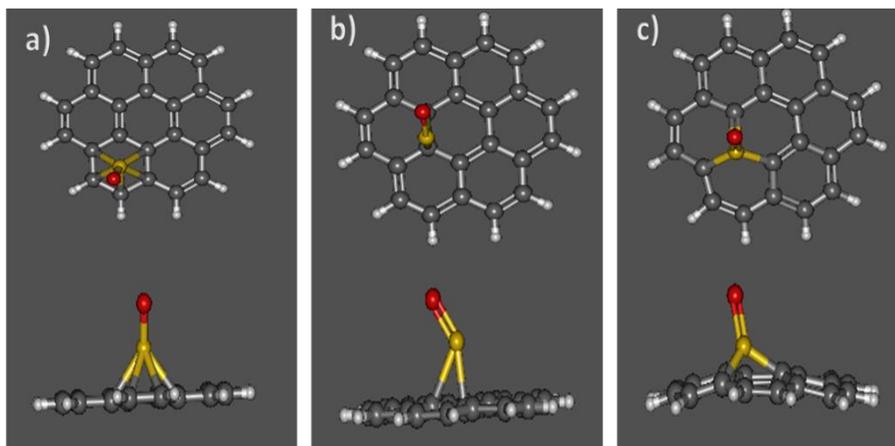
Método	Estructura 1			Estructura 2			Estructura 3		
	Angulo diedro	Energía (kcal/kmol)	Distancia más corta entre el FeO y L1 (Å)	Angulo diedro	Energía (kcal/kmol)	Distancia más corta entre el FeO y L1 (Å)	Angulo diedro	Energía (kcal/kmol)	Distancia más corta entre el FeO y L2 (Å)
B3LYP	179.1540	-2259.6971	2.0262	177.8513	-2259.6453	2.0231	136.63142	-2221.5185	1.7921
PBE0	179.4001	-2259.0085	1.9941	167.4210	-2258.9506	1.9793	134.9557	-2220.8347	1.7703

Fuente: (Elaboración propia)

Adicionalmente, ambos funcionales B3LYP y PBE0 empleados generaron prácticamente el mismo comportamiento geométrico y energético, con respecto a las interacciones intermoleculares resultantes de las estructuras estudiadas en cualquiera de los 3 casos presentados (ver Figura 3), la estructura 1 y 2 no mostraron alguna deformación en la lámina al interactuar con Fe=O. Sin embargo, la estructura 3 presentó una considerable distorsión de la lámina de grafeno, exhibiendo una fuerte interacción intermolecular tipo Van der Waals dipolo-dipolo inducido entre el metal deficiente de electrones (Fe) y el sitio vacante de la lámina de grafeno (abundante densidad electrónica).

Los cambios presentados en la geometría final de los nanocompuestos formados en el átomo de Fe que compone a la molécula de Fe=O muestra la tendencia de acercarse al centro de un anillo bencénico cercano a al borde de la lámina de grafeno junto a los átomos de H, mostrando una mayor interacción entre ambas estructuras, ver la Figura 1.3a). En la Figura 1.3b) se observa una interacción más sencilla, con la molécula de Fe=O posicionada a un costado del anillo bencénico central de la lámina de grafeno, donde existen enlaces sencillos. Finalmente, en la Figura 1.3 c), que resultó ser la estructura más estable, se unió el átomo de Fe a los 3 átomos de carbono vecinos en una configuración cruzada muy cercana al sitio vacante del grafeno, el Fe se desplazó por encima del plano de la lámina de grafeno donde las longitudes de enlace Fe-C dependen de las fuerzas de repulsión de Coulomb, misma que provocó la distorsión de la lámina como se menciona en (Impeng *et al.*, 2014). La presencia de las imperfecciones de la lámina de grafeno generó la mayor estabilidad energética en la estructura del nanocompuesto; no obstante, la considerable distorsión resultante del nanocompuesto, podría generar una posible fractura del nanomaterial, disminuyendo sus propiedades mecánicas características del grafeno.

**Figura 1.3** Estructuras optimizadas de las láminas de grafeno en presencia de FeO

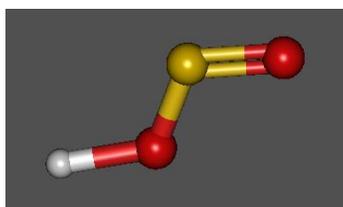


Fuente: (Elaboración propia)

### 1.3.2 Nanocompuesto de grafeno- $\text{Fe}_2\text{O}_3$

La conformación del FeO mostrada en la Figura 1.4 se incorporó a la lámina del grafeno tratando de optimizar la distancia entre el átomo de Fe del óxido férrico y el centro de la lámina de grafeno.

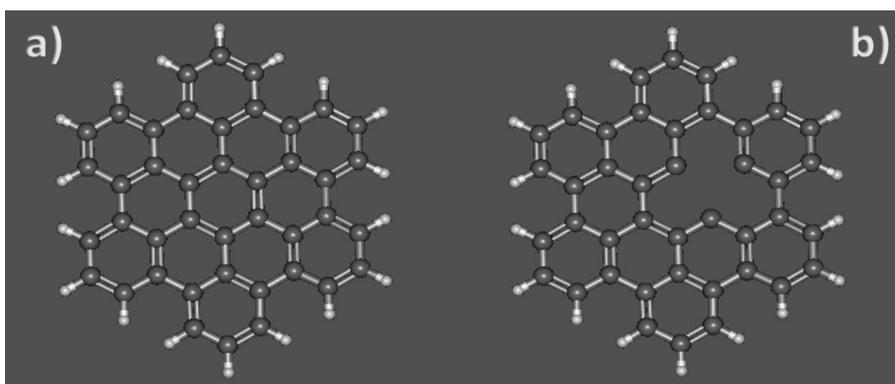
**Figura 1.4** Conformación propuesta de  $\text{FeO}_2\text{H}$  que simplifica a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe-Amarrillo, Oxígeno-Rojo, Hidrógeno-Blanco)



Fuente: (Elaboración propia)

A su vez, se seleccionó la configuración estructural para alcanzar la mejor optimización del  $\text{Fe}=\text{O}$  con respecto a la lámina de grafeno simétricamente circular que incluye 13 anillos bencénicos con sus correspondientes átomos de hidrógeno alrededor de su perímetro (Figura 1.5a). La presencia de la imperfección de tipo vacante de un átomo de carbono en la lámina de grafeno de mismas dimensiones (Figura 1.5b) mostró interacciones intermoleculares generadas entre el  $\text{FeO}$  y el grafeno, modificado a partir de un estudio exploratorio, además de presentar geometrías adecuadas para la generación de nuevas propiedades basadas en sus características geométricas, las cuales fueron propuestas por (Kharissova et al., 2016).

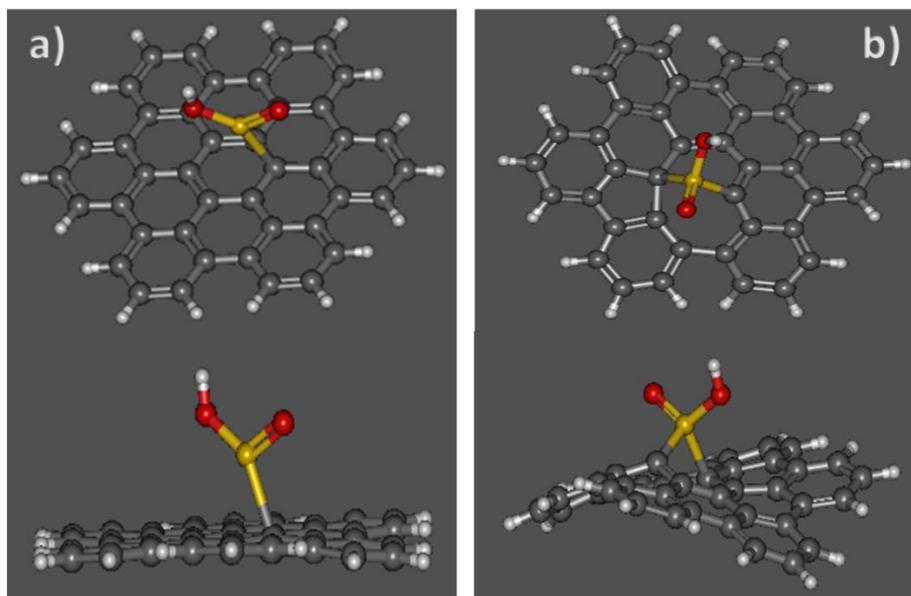
**Figura 1.5** Láminas de grafeno propuestas: a) Lámina original (L1) y b) Lámina con vacante (L2)



Fuente: (Elaboración propia)

Respecto a los cálculos realizados con el funcional B3LYP de las estructuras de láminas de grafeno prístino y con vacante, a los cuales se les incorporó el FeO con el propósito de hacer un estudio exploratorio, se buscó la mejor interacción entre ambas estructuras y se analizaron las variaciones que presentan estas estructuras con láminas de mayores dimensiones.

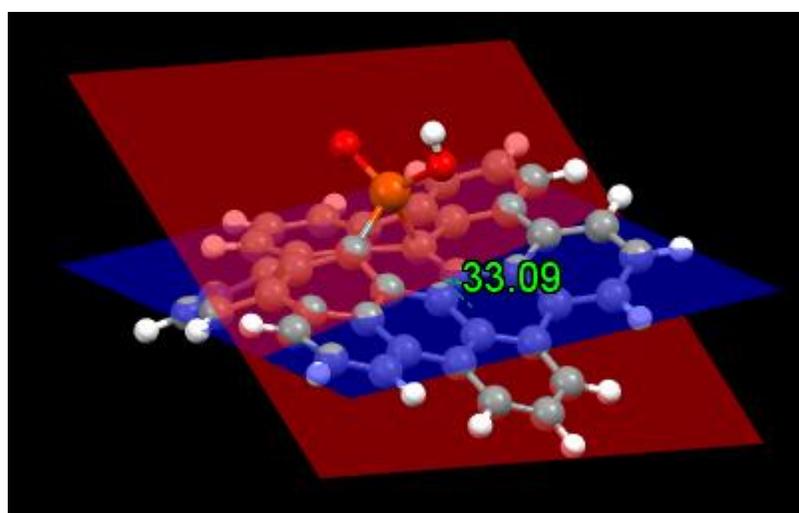
**Figura 1.6** Estructuras optimizadas de las láminas de grafeno y el FeO<sub>2</sub>H



*Fuente: (Elaboración propia)*

En la Figura 1.6a se observa la interacción de la lámina de grafeno prístino con el FeO<sub>2</sub>H, con el átomo de Fe más cercano a la lámina de grafeno, el cual se unió a un átomo de carbono del anillo bencénico central, sin afectar la geometría de la lámina, conservando su geometría. En la lámina de grafeno con imperfección, a la cual se le eliminó un átomo de carbono, la distorsión de la lámina de grafeno fue mayor al incorporar el óxido férrico (Figura 1.6b). El átomo de Fe ocupó el espacio vacante del carbono en la lámina, la lámina de grafeno se distorsionó drásticamente como en el caso anterior a la estructura de la Fig 3c, a pesar de que las dimensiones en la lámina son mayores (Figura 1.7) debido al acercamiento de los átomos durante la interacción se redujo su distancia intermolecular, haciendo aún más evidente la distorsión de la lámina.

**Figura 1.7** Ángulo de torsión dihedral correspondiente a las láminas de grafeno en presencia de FeO<sub>2</sub>H



*Fuente: (Elaboración propia)*

Los resultados obtenidos a través de los cálculos computacionales describen aún mejor el comportamiento presentado en la Tabla 1.2, la cual muestra que la estructura del nanocompuesto, cuya lámina de grafeno presenta un defecto vacante, obtuvo los niveles de energía más bajos, en contraste con el grafeno prístino. Además, las interacciones moleculares resultaron más fuertes, observándose distancias más pequeñas con respecto a la estructura con la lámina del grafeno prístino, creando una estructura más estable. Descubriendo que independientemente del tamaño de la lámina de grafeno, al incorporar una imperfección de tipo vacante se crea una geometría distorsionada pero más estable (de menor energía), adecuada para el diseño de este tipo de nanocompuestos, mostrando una fuerte interacción del grafeno con el óxido metálico. Esto puede ser útil para el mejoramiento y creación de materiales con propiedades magnéticas, concordando con los resultados obtenidos por (Kharissova *et al.*, 2016) los cuales apoyan esta afirmación.

**Tabla 1.2** Energías y distancias de interacción entre  $\text{FeO}_2\text{H}$  y las láminas de grafeno

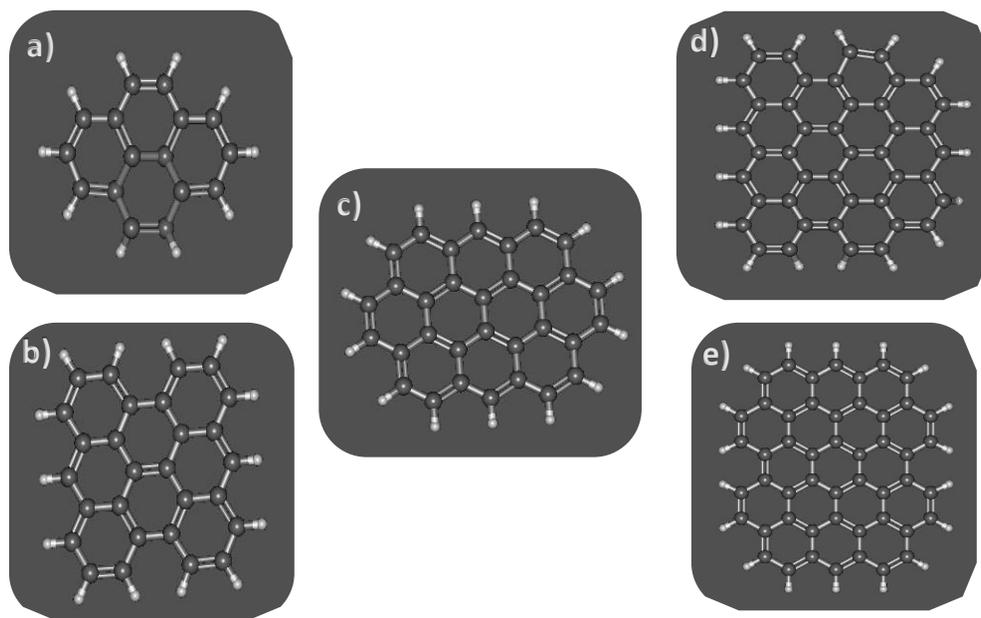
Método	Configuración	Energía (kcal/kmol)	Distancia más corta de interacción (Å)
B3LYP	L1- $\text{FeO}_2\text{H}$	-2986.2923	2.3627
	L2- $\text{FeO}_2\text{H}$	-3024.5422	1.8687

Fuente: (Elaboración propia)

### 1.3.3 Nanocompuesto de grafeno- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

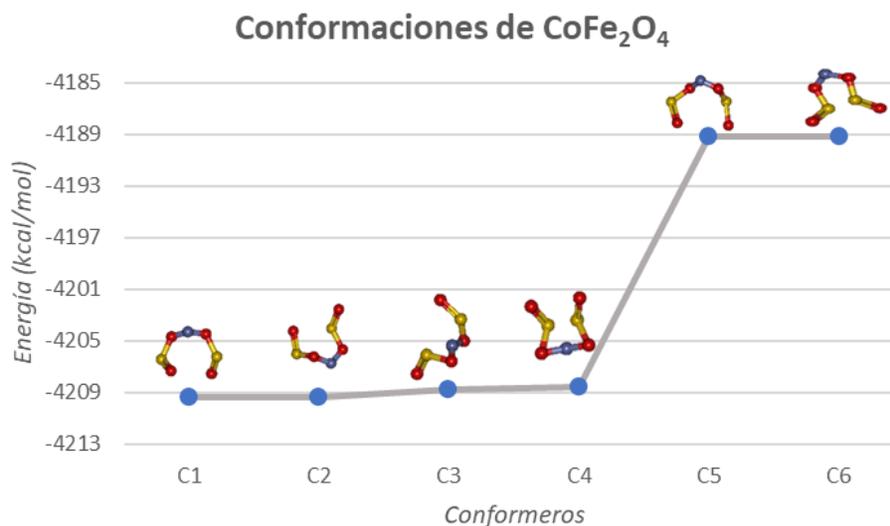
A partir de las 6 conformaciones optimizadas de ferrita de cobalto (Tabla 3) con las láminas de grafeno de distintas dimensiones se logró analizar los efectos en la estructura del nanocompuesto formado. Solamente la conformación f, resultó más estable al interactuar con cada una de las láminas de grafeno estudiadas. Las láminas de grafeno fueron diseñadas en 5 diferentes estructuras de láminas finitas de diferentes dimensiones (Figura 1.8) incorporando en cada una de ellas átomos de hidrógeno a los carbonos terminales de su perímetro.

**Figura 1.8** Láminas de grafeno estudiadas (las esferas grises representan al carbono y las blancas al hidrogeno): a) 4 anillos, b) 8 anillos, c) 10 anillos, d) 14 anillos y e) 17 anillos bencénicos



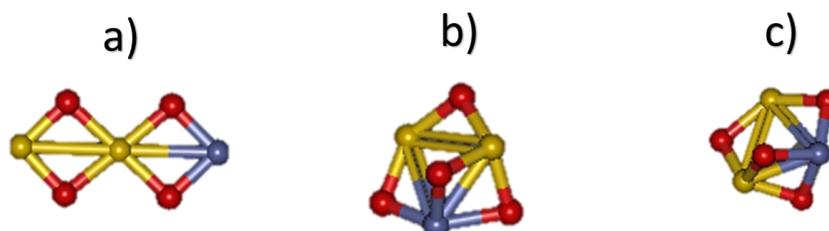
Fuente: (Elaboración propia)

Los cambios en la geometría, energía y las propiedades de los compuestos resultantes fueron analizados en términos de la relación  $\text{Co} / \text{Fe}$  planteada. El cálculo de las estructuras se realizó a través de los próximos pasos sucesivos, debido a los iones metálicos presentes y también a la gran cantidad de electrones de la celda unitaria basada en la estructura de la ferrita de cobalto ( $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}-\text{Co}-\text{Fe}=\text{O}$ ). Las 6 conformaciones estructurales cuyos modelos se basaron en la estructura de una ferrita de cobalto con geometrías distintas (ver Gráfico 1.1) proporcionaron las estructuras resultantes de los cálculos que sirvieron para ser incorporadas a la estructura y para la evaluación de sus características obtenidas en la formación del nanocompuesto.

**Gráfico 1.1** Parámetros energéticos y estructuras de las distintas conformaciones de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 

*Fuente: (Elaboración propia)*

Con los resultados anteriores fueron evaluadas individualmente cada una de las conformaciones estudiadas. La incorporación de cada una de estas conformaciones en posición paralela, al centro y a una distancia inicial de 3 Å de las láminas de grafeno (ver Figura 1.8) permitió generar los respectivos nanocompuestos, optimizados por medio de la correlación de intercambio con la funcional híbrida PBE0/6-31G. Se seleccionó este método en base a los resultados obtenidos utilizados para la incorporación de átomos de Co, Fe y O a lámina grafeno, basado en los trabajos de (Hossain et al., 2020). Posteriormente, se estudiaron 3 conformaciones diferentes de las estructuras de las ferritas de cobalto (Figura 1.9), las cuales fueron optimizadas individualmente para analizar la configuración óptima para ser incorporadas para la formación del nanocomposito correspondiente. Usando el funcional PBE0 y variando la multiplicidad de 2, 4, 6, 8 y 10 se logró su comparación para evaluar la estructura de mínima energía y seleccionarla para la formación del nanocomposito.

**Figura 1.9** Conformaciones estudiadas de las ferritas de cobalto

*Fuente: (Elaboración propia)*

Al hallar la estructura en cada optimización computacional realizada, se observó que, al aumentar el tamaño de la lámina de grafeno, disminuye ligeramente la energía del nanocompuesto formado. Adicionalmente, se observó que las estructuras de las ferritas de cobalto presentaron una ligera distorsión en su geometría (presentando distintos valores de los ángulos diedro Fe-O-Co-O-Fe, de 121.977° a 131.158° en el nanocompuesto formado) provocada principalmente por la influencia de la densidad electrónica de la lámina de grafeno. Sin embargo, para el caso de la lámina de grafeno no se observó ninguna distorsión. Para hacer un análisis comparativo se planteó crear modelos estructurales que incluían las conformaciones de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  propuestas en la Figura 9 y las láminas de grafeno mostradas en la figura 8. Los nanocompuestos resultantes presentaron características geométricas relevantes, las cuales se presentan en la Tabla 1.3, observándose las interacciones intermoleculares más fuertes y estables, las cuales presenten menores energías, lo que se puede interpretar como una mejor estabilidad y nanocompuestos más reactivos.

Además, se presentan las energías de los nanocompuestos en función de las conformaciones estudiadas, observándose que para cada una de ellas, disminuye la energía al aumentar el tamaño de la lámina de grafeno. Las conformaciones C3 y C6 presentan la menor energía de formación, resultando los nanocompuestos más estables. Finalmente, considerando las distancias de interacción intermolecular entre la lámina de grafeno y la ferrita de cobalto para cada uno de los nanocompuestos en función a las conformaciones estudiadas, resultando la menor distancia para los nanocompuestos con la conformación C3 para todos los tamaños de grafeno.

**Tabla 1.3** Parámetros estructurales de los nanocompuestos obtenidos con las conformaciones de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y las láminas de grafeno. \*Sin converger

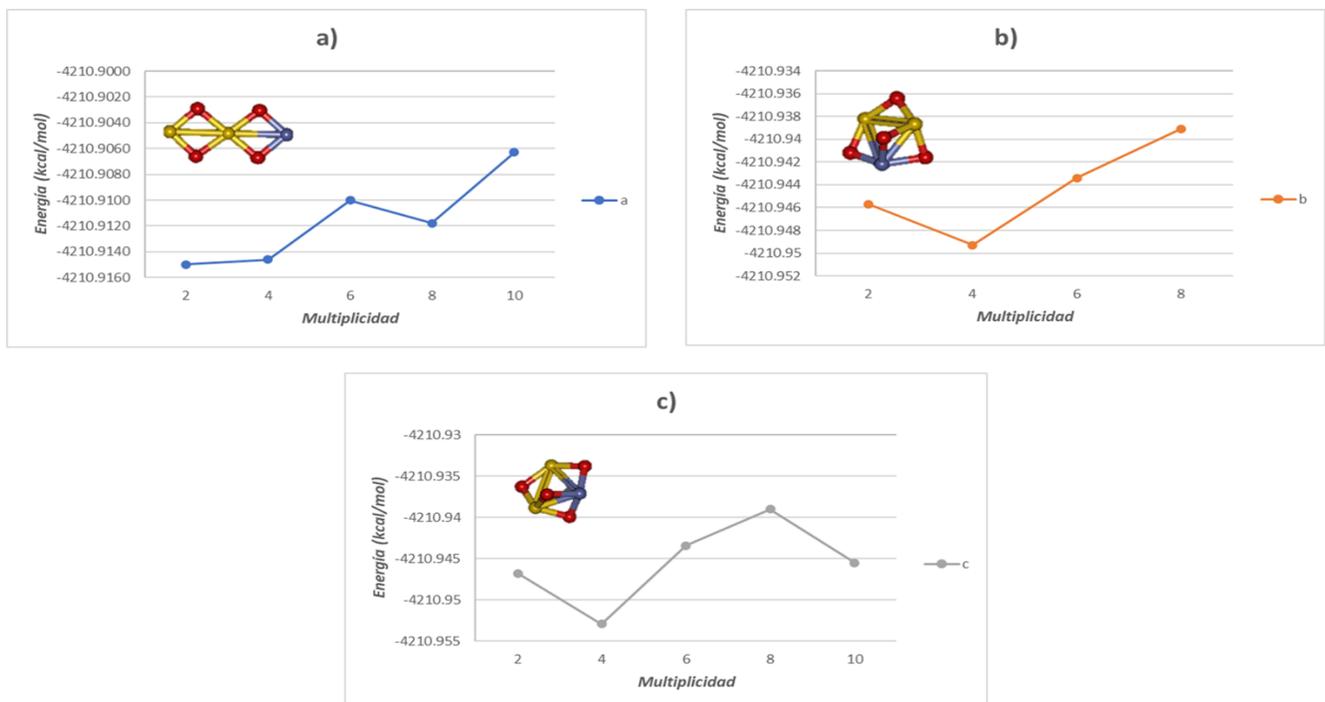
Geometrías en presencia de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	C1		C2		C3		C4		C5		C6	
	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)	Energía (Kcal/mol)	Distancia entre $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ / Grafeno (Å)
4 anillos	-4799.872	3.284	-4822.789	3.380	-4799.620	2.933	-4822.789	3.389	*	*	-4799.624	2.957
8 anillos	*	*	*	*	-5256.290	2.898	-5256.232	3.346	*	*	-5281.920	2.964
10 anillos	-5408.029	3.266	-5407.721	3.334	*	*	-5407.721	3.343	*	*	-5407.782	2.971
14 anillos	-5854.990	3.294	-5825.934	3.304	-5825.990	2.864	-5825.936	3.341	-5826.098	3.129	-5825.980	2.906
17 anillos	-6091.912	3.306	*	*	-6091.662	2.842	*	*	*	*	-6091.645	3.308

Fuente: (Elaboración propia)

Adicionalmente, la conformación C3 de la ferrita de cobalto fue la que presentó mayor interacción con las láminas de grafeno; observándose que, al aumentar el tamaño de las láminas de grafeno, disminuye la distancia entre la ferrita y el grafeno. Presentando interacción intermolecular tipo Van del Waals dipolo-dipolo inducido entre el metal deficiente de electrones y la lámina del grafeno, mismos que son comparables con los obtenidos por (Naveed-UI-Haq *et al.*, 2021).

Los resultados individuales de la ferrita de cobalto mostraron los niveles de energía para cada una de las 3 conformaciones estudiadas (Gráfico 1.2), resaltando como la más estable, la estructura optimizada con la multiplicidad 4, la cual mostró los menores niveles de energía. Finalmente, la configuración c basada en sus parámetros energéticos, resultó ser la más estable para ser incorporada en la formación del nanocompuesto.

**Gráfico 1.2** Graficas de energía vs la multiplicidad de las diferentes conformaciones de ferrita de cobalto



Fuente: (Elaboración propia)

## 1.4 Conclusiones

Usando métodos computacionales basados en DFT se optimizaron estructuras de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con grafeno. El modelo de láminas de grafeno con defectos tipo vacante presentó las características geométricas que permitieron una fuerte interacción con los átomos de Fe en comparación con láminas de grafeno prístino. El análisis de los parámetros estructurales y energéticos permitió demostrar que las estructuras con defectos de tipo vacante son las más estables. Además, quedó demostrado que hay fuertes interacciones intermoleculares van der Waals y dipolo-dipolo inducido entre los óxidos metálicos y las láminas de grafeno. Los resultados de este trabajo infieren que la incorporación de los óxidos metálicos modifica las propiedades del grafeno para brindarles un comportamiento magnético.

## 1.5 Referencias

- Baseden, K. A., & Tye, J. W. (2014). Introduction to Density Functional Theory: Calculations by Hand on the Helium Atom. *Journal of Chemical Education*, 91(12), 2116–2123. <https://doi.org/10.1021/ed5004788>
- Boustani, I. (2020). Molecular Modelling. In C. Springer (Ed.), *Springer Handbooks* (1st ed., pp. 3–48). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-32726-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-32726-2_1)
- Cortés-Arriagada, D., & Villegas-Escobar, N. (2017). A DFT analysis of the adsorption of nitrogen oxides on Fe-doped graphene, and the electric field induced desorption. *Applied Surface Science*, 420, 446–455. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.162>
- Hossain, A., Sarker, M. S. I., Khan, M. K. R., & Rahman, M. M. (2020). Spin effect on electronic, magnetic and optical properties of spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A DFT study. *Materials Science and Engineering: B*, 253, 114496. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114496>
- Impeng, S., Khongpracha, P., Warakulwit, C., Jansang, B., Sirijaraensre, J., Ehara, M., & Limtrakul, J. (2014). Direct oxidation of methane to methanol on Fe–O modified graphene. *RSC Adv.*, 4(24), 12572–12578. <https://doi.org/10.1039/C3RA47826B>
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>
- Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L., & Liu, J. (2016). Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.011>
- Kharissova, O. V., García, B. O., Kharisov, B. I., & Méndez, U. O. (2016). Magnetic-Graphene-Based Nanocomposites and Respective Applications. In *Advances in Carbon Nanostructures* (pp. 3–38). InTech. <https://doi.org/10.5772/64319>
- LIU, N., ZHOU, S., & ZHAO, J. (2019). Electrical Conductance of Graphene with Point Defects. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 35(10), 1142–1149. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201810040>
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An Introduction to Nanotechnology. In *Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>
- Naveed-Ul-Haq, M., Hussain, S., Webers, S., Salamon, S., Ahmad, I., Bibi, T., Hameed, A., & Wende, H. (2021). On the structure-property relationships of (Al, Ga, In)-doped spinel cobalt ferrite compounds: A combined experimental and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/d1cp02625a>

- Ostovari, F., Hasanpoori, M., Abbasnejad, M., & Salehi, M. A. (2018). DFT calculations of graphene monolayer in presence of Fe dopant and vacancy. *Physica B: Condensed Matter*, *541*(November 2017), 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.04.023>
- Povolotskaya, A. v, Povolotskiy, A. v, & Manshina, A. A. (2015). Hybrid nanostructures: synthesis, morphology and functional properties. *Russian Chemical Reviews*, *84*(6), 579–600. <https://doi.org/10.1070/rcr4487>
- Robles, J., & Manzanilla, B. (2020). Conceptual DFT Reactivity Descriptors Computational Study of Graphene and Derivatives Flakes: Doped Graphene, Graphane, Fluorographene, Graphene Oxide, Graphyne, and Graphdiyne. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *64*(3). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i3.1167>
- Tabit, R., Amadine, O., Essamlali, Y., Dânoun, K., Rhihil, A., & Zahouily, M. (2018). Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on graphene oxide (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GO) with high catalytic activity for peroxy monosulfate activation and degradation of rhodamine B. *RSC Advances*, *8*(3), 1351–1360. <https://doi.org/10.1039/c7ra09949e>
- Thivasasith, A., Sirijaraensre, J., Khongpracha, P., Warakulwit, C., Jansang, B., & Limtrakul, J. (2015). Reaction Mechanism of Methanol to Formaldehyde over Fe- and FeO-Modified Graphene. *ChemPhysChem*, *16*(5), 986–992. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402702>
- Tipsawat, P., Wongpratrat, U., Phumying, S., Chanlek, N., Chokprasombat, K., & Maensiri, S. (2018). Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties. *Applied Surface Science*, *446*, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.053>
- Vijayaraghavan, A., & Iliut, M. (2017). Graphene. In *Reference Reviews* (Vol. 32, Issue 7/8, pp. 363–391). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3_12)
- Zhou, Q., Ju, W., Su, X., Yong, Y., & Li, X. (2017). Adsorption behavior of SO<sub>2</sub> on vacancy-defected graphene: A DFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *109*, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.05.007>