

Materiales



INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS PUNTUALES SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE NANOTUBOS DE BN FUNCIONALIZADOS CON QUITOSANO

INFLUENCE OF THE POINT DEFECTS ON THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF BN NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH CHITOSAN

A. Rodríguez-Juárez^{1,2}, H. Hernández-Cocoletzi³, E. Chigo-Anota^{3*}

¹ Instituto Politécnico Nacional-UPHITA, Av. Instituto Politécnico Nacional 2580. Barrio Laguna Ticomán, 07340. México D.F.

² Instituto Tecnológico Superior de Tlaxco, Predio Cristo Rey Ex Hacienda de Xalostoc s/n Carretera Apizaco Tlaxco Km. 16.8 C.P.90250 Tlaxco Tlaxcala, México.

³ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla-Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, San Manuel, Puebla, Código Postal 72570, México.

Recibido 1 de Septiembre, 2014; Aceptado 22 de Octubre, 2015

Resumen

Se realizan cálculos de primeros principios para estudiar nanotubos de nitruro de boro (BNNTs) armchair (5,5) y zig-zag (5,0) funcionalizados con quitosano. Se considera la influencia de los defectos atómicos mediante mono y di-vacancias así como el dopaje sustitucional con átomos de carbono. Se muestra que la aproximación de la densidad local en la teoría de los funcionales de la densidad es apropiada para describir estos sistemas. Los nanotubos de nitruro de boro armchair con divacancias, originalmente semiconductores, evolucionan a sistemas semimetálicos ante la presencia del quitosano, en los demás casos su carácter semiconductor se mantiene. Los nanotubos zig-zag son semimetálicos. La alta polaridad y la buena distribución de su carga permiten predecir su solubilidad y su posible dispersión en sistemas acuosos.

Palabras clave: nanotubos de BN, defectos puntuales, quitosano, teoría DFT.

Abstract

First-principles calculations to study (5,5) armchair and (5,0) zig-zag boron nitride nanotubes (BNNTs) functionalized with chitosan are done. The influence of point defects such as mono and di-vacancies as well as the substitutional doping with carbon atoms are also considered. It is shown that the local density approximation within the density functional theory is appropriate to describe these systems. The armchair BNNT with di-vacancies, originally semiconductors, evolve to semimetal in the presence of chitosan; in other cases its semiconductor character is maintained. Zig-zag nanotubes are semimetallic. The high polarity and the broad charge distribution predict its solubility and its possible dispersion in aqueous systems.

Keywords: BN nanotubes, point defects, chitosan, DFT theory.

1 Introducción

Desde su aislamiento, el Grafeno (Novoselov y *col.*, 2004; Geim, 2012), hoja de espesor atómico con simetría hexagonal e hibridación sp², ha motivado una gran cantidad de investigaciones tanto teóricas como experimentales (Sofa y *col.*, 2007; Wang y *col.*, 2010; Yaya y *col.*, 2011; Li y *col.*, 2011; Elias y *col.*, 2009; Dikin y *col.*, 2007; Nair y *col.*, 2010). Estas incluyen desde sus propiedades básicas hasta sus potenciales aplicaciones, incluyendo

diversas modificaciones en su estructura. También despertó el interés por otras especies atómicas y compuestos con características estructurales similares. Este es el caso de la estructura 2D de espesor monoatómico de nitruro de boro (Novoselov y *col.*, 2005). Diversas modificaciones se le han realizado a este sistema, desde la funcionalización covalente y no-covalente de su superficie con diversos grupos funcionales hasta la generación de defectos químicos y geométricos, buscando su aplicación por ejemplo como sensor de gases (Chigo y *col.*, 2009; Chigo y

* Autor para la correspondencia. E-mail: ernesto.chigo@correo.buap.mx

col., 2011; Galicia y col., 2012; Noorizadeh y col., 2012; Chigo y col., 2013) y aplicaciones médicas (Wu y col., 2011).

No sólo las estructuras tipo Grafeno han sido del interés de la comunidad científica. En analogía con los nanotubos de carbono, los nanotubos de nitruro de boro (BNNTs) han atraído la atención por sus propiedades similares, y en algunos casos mejoradas que los primeros; a pesar de ello, no han sido estudiados tan profundamente. Uno de los aspectos de interés es la presencia de defectos en su superficie, ya sea mediante sustitución atómica o mediante la generación de huecos, debido a que pueden mejorarse sus propiedades por ejemplo de adsorción (Kang 2006; Li y col., 2008; Zobelli y col., 2006). En un trabajo previo (Rodríguez y col. 2013) se ha estudiado la adsorción de quitosano en la superficie de nanotubos de nitruro de boro, sin considerar la influencia de los defectos de red. Por esta razón, en el presente trabajo se realiza un estudio desde el punto de vista molecular de los efectos en las propiedades locales provocados por los defectos puntuales tales como las mono y divacancias, además del dopaje sustitucional con átomos de carbono en la superficie de nanotubos de nitruro de boro con diferente quiralidad y funcionalizados con el biopolímero quitosano (Rodríguez y col. 2013).

2 Detalles computacionales

Se optimizaron estructuralmente nanotubos (figura 1) abiertos de nitruro de boro zig-zag y armchair en las quiralidades (5,0) y (5,5), respectivamente. Los bordes de ambos sistemas tubulares fueron pasivados con átomos de hidrógenos. Posteriormente se analizó el efecto en sus propiedades estructurales y electrónicas tanto de monovacancias ($V_{B,N}$) como de divacancias ($D_{B,N}$) de B y N, además del dopaje con átomos de

carbono en el que se sustituyeron átomos de B y N por átomos de C (B_C y N_C). Para el estudio de estos nanotubos con el quitosano se usó sólo la unidad monomérica (MCh) en sitios cercanos a los defectos tal como está indicado en la literatura (Chigo y col., 2013).

Este análisis se llevó a cabo mediante un estudio teórico computacional a través de la teoría de los funcionales de la densidad o DFT (Kohn y col., 1996) implementada en el código de química cuántica computacional DMol³ (Delley, 1990), utilizando la funcional de Perdew-Wang (Perdew y Wang, 1992) en la aproximación de la densidad local (LDA) demostrando aun buenos resultados para interacciones van der Waals (Khantha y col., 2004; Cobian y col., 2008; Ataca y col., 2008; Andres y col., 2008) en conjunto con la función de base de pseudopotencial desarrollada por Dolg y Bergnre (Dolg y col., 1987; Bergnre y col., 1993). Cada sistema se consideró con carga neutra ($Q = 0$) y con la multiplicidad ($M = 2S + 1$; $S =$ espín total) especificada en la Tabla 1. El corte del orbital sobre la función base fue de 0.41 nm y una tolerancia de 1.0×10^{-5} Ha en la convergencia de la energía total. La estabilidad geométrica de los sistemas optimizados (BNNTs-MCh) se garantizó mediante la ausencia de frecuencias de vibración complejas en cada sitio de adsorción (Foresman y col., 1996). El sitio de más baja energía en cada caso se consideró como el más probable para llevarse a cabo la adsorción. Tanto para estos últimos como para los nanotubos prístinos se obtuvieron las superficies de potencial electrostático (MEPs), la reactividad química se analizó mediante el potencial químico o promedio entre orbitales frontera ($\mu = HOMO + LUMO/2$), y finalmente la energía de adsorción se obtuvo mediante la expresión, $E_{ad} = E_{BNNT-MCh} - E_{MCh} - E_{BNNT}$, en donde aplica.

Tabla 1. Se reportan la carga y la multiplicidad usadas para cada una de las configuraciones analizadas para los sistemas con y sin defectos.

Sistema	Parámetro	Sin defectos	V_B	V_N	D_{BN}	B_c	N_c
BNNT (5,5)-MCh	Multiplicidad	1	1	1	1	2	2
	carga	0	0	0	0	0	0
BNNT (5,0)-MCh	Multiplicidad	2	2	2	1	2	2
	carga	0	0	0	0	0	0

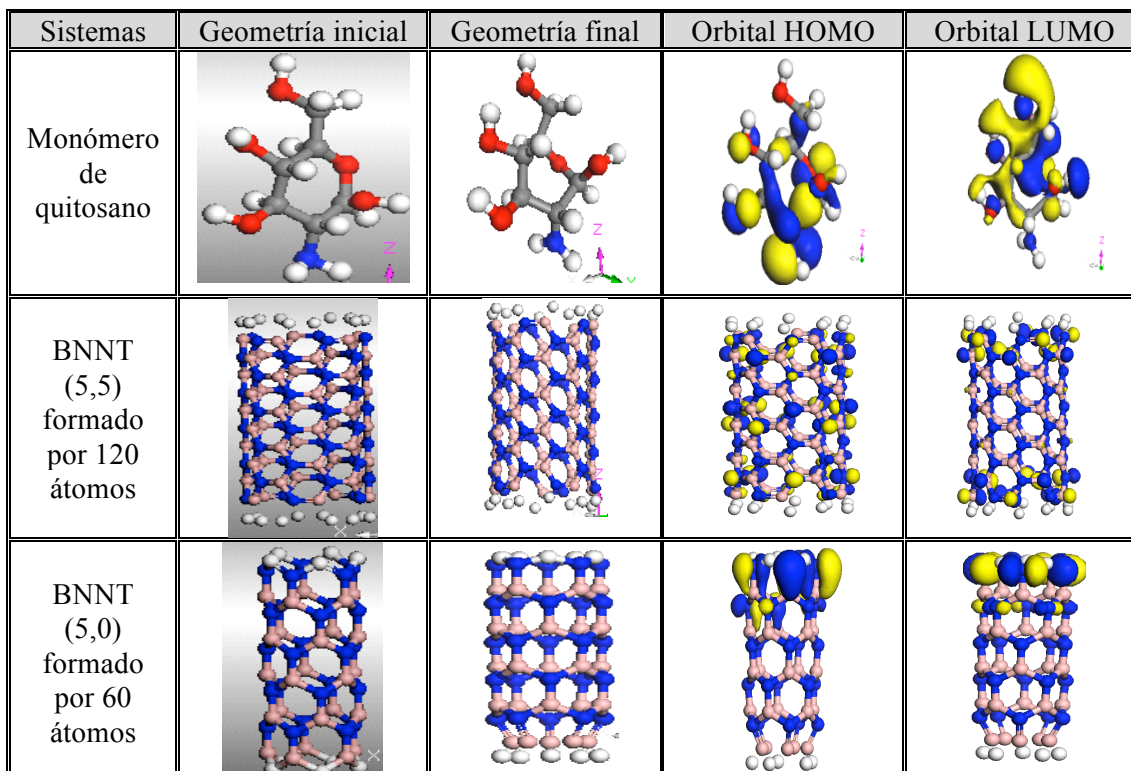


Fig. 1. Geometrías iniciales y finales del monómero del quitosano y los BNNT monohidrogenados sobre los extremos, con el fin de saturar los enlaces sueltos. Los átomos de N y de B se identifican en color azul y rosa, respectivamente, mientras que los átomos de H se identifican en color blanco.

3 Resultados y discusión

La figura 1 contiene la estructura optimizada de los BNNTs (5,5) y (5,0) prístinos y del monómero de quitosano. También se observan los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO de cada sistema, indicándonos la zona de mayor reactividad para poder realizar la interacción entre los sistemas tubulares y el MCh. La configuración de mínima energía para los nanotubos en presencia de quitosano se muestra en la figura 2a y 2b, respectivamente. Esta interacción propicia que la diferencia de energía entre HOMO y LUMO disminuya en 0.2 eV para el BNNT (5,5) y en 0.6 eV para el BNNT (5,0) respecto del BNNT prístino. El sistema BNNT (5,0)-MCh fue analizado en diferentes configuraciones y reportado previamente por Rodríguez y col. (2013). En este estudio el sistema que presenta mínima energía presenta tres frecuencias de vibración complejas indicando la inestabilidad de la estructura, esto posiblemente esté asociado a la quiralidad del nanotubo, consistente con lo reportado en la literatura

en donde se menciona la inestabilidad de nanotubos de BN zig-zag (Blase y col., 1998). La inestabilidad puede modificarse mediante la inclusión de defectos, ya sea por vacancias o por impurificaciones. El MCh provoca cambios en la longitud y en el ángulo de enlace de los nanotubos, de tal manera que tanto para el nanotubo zig-zag (5,0) como para el armchair (5,5), figura 2e, estos parámetros se modificaron en 0.68 % y ± 1.6 % respecto a los sistemas prístinos, cambios similares en los parámetros geométricos se presentan en el quitosano, tal como se resume en la Tabla 2.

Por otro lado, la polaridad de los sistemas tubulares se ve modificada cuando interaccionan con el MCh, para el BNNT (5,5) hay una transferencia de carga del nanotubo al MCh, explicada por el cambio en el valor del momento dipolar en el sistema BNNT (5,5) - MCh el cual es de 12.69 D. En el sistema BNNT (5,0) el valor numérico del momento dipolar se reduce ligeramente de 19.86 a 12.88 D cuando interacciona con el monómero, esta disminución no modifica sustancialmente la posible solubilidad en algún medio (Tiano y col., 2014).

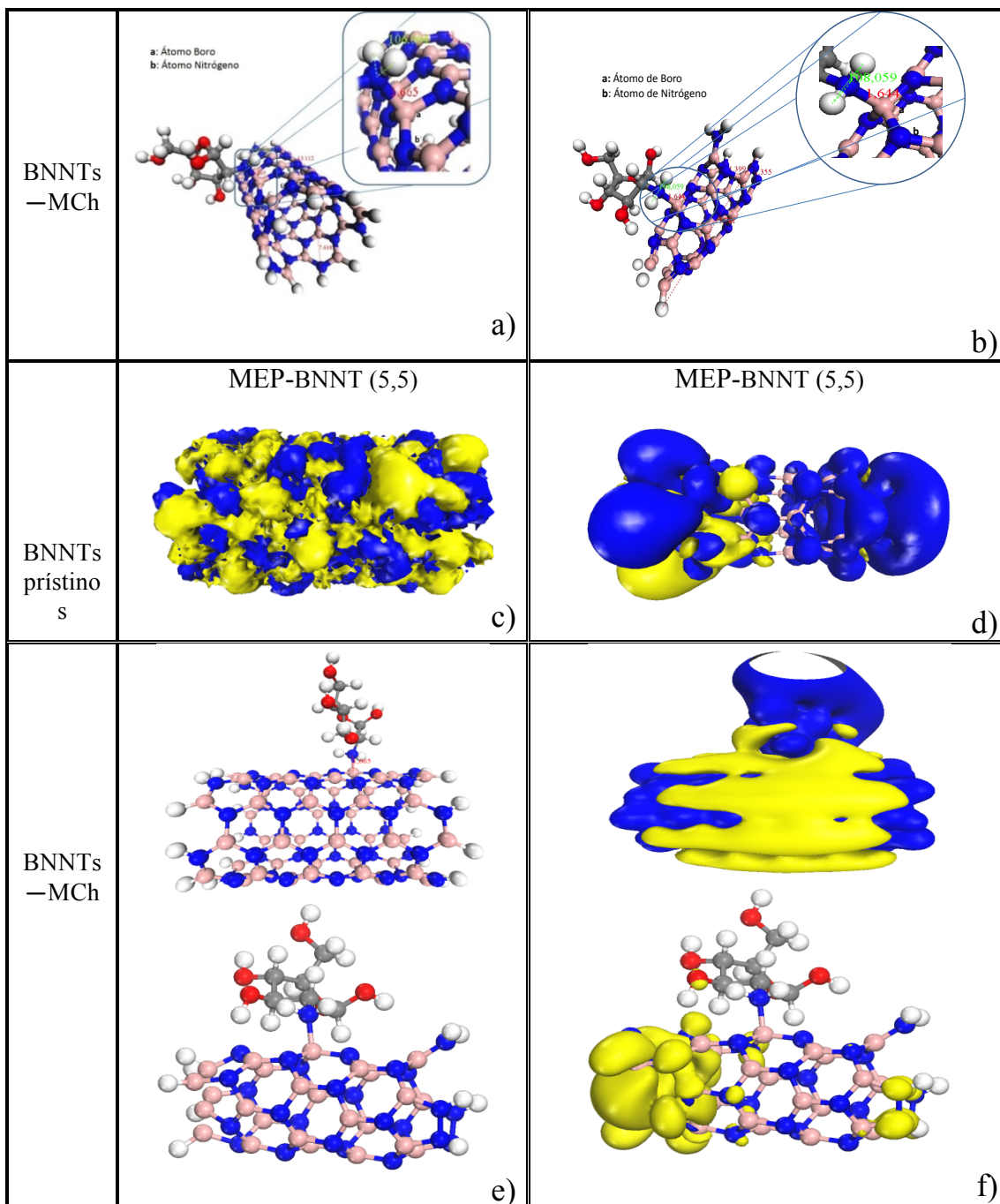


Fig. 2. Geometrías óptimas de la interacción del MCh con cada uno de los nanotubos. a) Estructura óptima del sistema BNNT (5,5)-MCh, b) estructura óptima del sistema BNNT (5,0)-MCh, c) Representación del MEP del sistema BNNT (5,5), d) representación del MEP del sistema BNNT (5,0) e) Representación de los sistemas tubulares interaccionando con el MCh f) Representación de los MEPs del BNNT (5,5)-MCh y BNNT (5,0)-MCh. Los lóbulos azules representan la carga positiva y los amarillos la carga negativa.

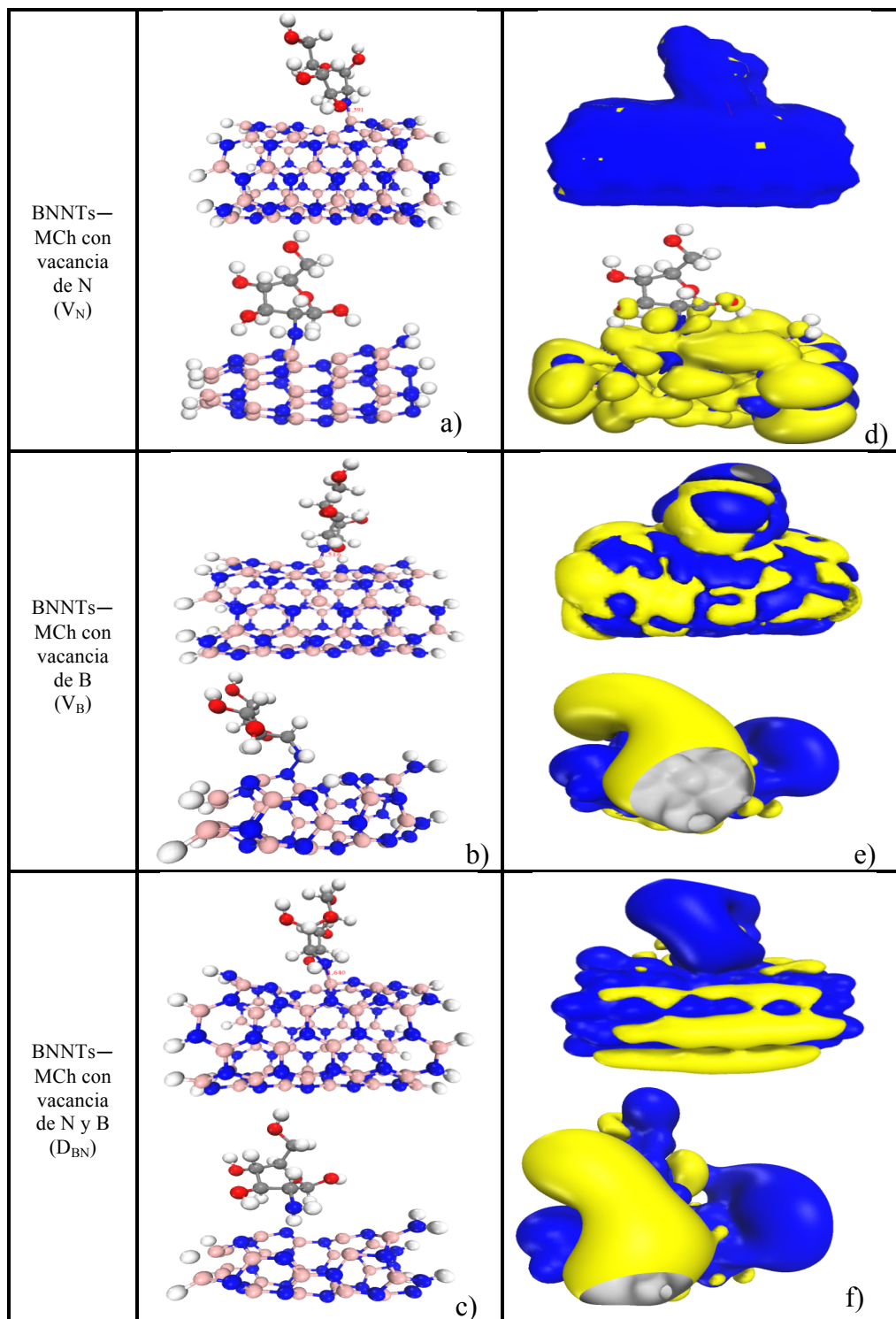


Fig. 3. Geometrías óptimas de la interacción del MCh con cada uno de los sistemas tubulares con defectos tipo vacancias, así como la representación de los MEPS. Los lóbulos azules representan la carga positiva y los amarillos la carga negativa.

En la figura 2 (c, d, f), 3(d, e, f) y 4(c, d) se muestran las superficies de potencial electrostático molecular o MEPs para cada uno de los sistemas estudiados. Se observa que la distribución de carga se ve afectada cuando los nanotubos interactúan con el MCh concentrándose sobre las superficies de los BNNTs, propiciando una posible repulsión entre éstos, tal como se ha sugerido en la literatura (Rodríguez y col., 2013).

El efecto que se observa en su totalidad en las superficies MEPs cuando se generan las vacancias de nitrógeno (V_N) sobre la superficie de los nanotubos (figura 3d) es la concentración de carga negativa sobre la superficie del nanotubo. Cuando se trata de defectos V_B (figura 3e) se observa una distribución de carga más homogénea, tanto la carga positiva como la negativa son halladas, lo cual sugiere que la interacción con otras moléculas solo se llevaría a cabo en ciertas regiones. Si el defecto es tipo D_{BN} , es decir, una vacancia de boro y una de nitrógeno, la distribución de carga en el BNNT (5,5)-MCh se halla en la superficie de los BNNT y es mayoritariamente negativa, mientras que para el BNNT (5,0)-MCh la concentración de la carga negativa es cercana al monómero indicando una transferencia de carga hacia el sitio de adsorción (figura 3f).

Cuando la superficie del nanotubo contiene una impureza de C en el BNNT (5,5) -MCh hay una distribución uniforme de carga negativa cuando se sustituye N (figura 4d) que cuando se sustituye B (figura 4c). En el BNNT (5,0)-MCh la distribución de la carga negativa es homogénea en ambos casos (figura 4d y 4c) lo cual sugiere su dispersión en sistemas acuosos con posibles aplicaciones tecnológicas.

3.1 Influencia de las vacancias

Para analizar el efecto de las vacancias sobre los BNNTs prístinos y sobre la adsorción del MCh sobre su superficie se utilizaron las configuraciones estables reportadas por Rodríguez y col., 2013, consultar Tabla 2 y figuras 2e. Los defectos (V_N , V_B y D_{BN}) fueron generados alrededor del sitio de adsorción como se indica en las figuras 3a, 3b y 3c. Estos promueven la formación de nuevos enlaces débiles N-N y B-B debido a los enlaces desapareados, esto propicia también que los BNNTs presenten una pequeña deformación estructural incrementando la longitud del enlace B-N en el orden de 10^{-3} Å, concordando con los valores reportados en la literatura (Hong, 2006; Schmidt y col., 2003; Cao y col., 2009). Esto también permite concluir que la funcionalización del BNNT con el MCh se da a través del grupo amino (NH_2) y de

uno de los átomos de boro de los nanotubos. Este tipo de defectos generan sitios activos de alta reactividad sobre la superficie de los nanotubos de BN tal como lo reporta Cao y col., 2009. Los valores de los parámetros geométricos, la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO así como la energía de adsorción se resumen en la Tabla 2.

Al funcionalizar el BNNT (5,5) (con vacancia de N) con el MCh se da un enlace entre el grupo amino del monómero y un átomo de boro del BNNT cuya energía de adsorción es de -10.11 eV lo cual permite concluir que el MCh es quimiadsorbido, mientras que para el sistema BNNT (5,0)-MCh los defectos de V_N (figura 3a) reducen la energía de interacción a -15.02 eV. Esto es debido al efecto de los enlaces no-saturados y a que el grupo amino prefiere enlazarse al boro de los BNNTs. La reactividad química de los nanotubos funcionalizados se incrementa según lo indica el valor del potencial químico a -9.29×10^{-3} y -0.97 eV para los nanotubos de BN (5,0)-MCh y BN (5,5)-MCh, respectivamente. La influencia en la energía de interacción de los defectos V_N y V_B en el sistema BNNT (5,5)-MCh es prácticamente la misma, mientras que en el sistema BNNT (5,0)-MCh es determinante el tipo de defecto, si es de N la energía de adsorción es mayor (Consultar Tabla 2). La quimisorción se lleva a cabo mediante un enlace N-N con valor de 1.41 Å (figura 3b) para el nanotubo (5,0) con defecto V_B , esto puede deberse a dos razones: a la estructura zig-zag del nanotubo y a los enlaces no-apareados al generar un enlace tipo N-N. La reactividad química se incrementa cuando se presentan este tipo de defectos V_B (Tabla 2). Por otro lado, la divacancia en los nanotubos funcionalizados incrementa la energía de adsorción en comparación con el caso sin defectos, observándose que el quitosano también se quimiadsorbe sobre la superficie de los BNNTs, Tabla 2.

Los defectos V_N no alteran significativamente la polaridad del sistema BNNT (5,5)-MCh presentando un incremento del momento dipolar de 0.17 D; en el sistema BNNT (5,0) -MCh este defecto incrementa el valor del momento dipolar en 0.75 D. Por otro lado, los defectos V_B reducen el valor de momento dipolar en ambos sistemas en 4.24 D y 5.12 D para BNNT (5,5)-MCh y BNNT (5,0) -MCh, respectivamente. En el caso de las divacancias (D_{BN}) el momento dipolar también se reduce en 0.37 D para el sistema BNNT (5,5)-MCh y 5.04 D para el BNNT (5,0)-MCh, por tanto, todos los sistemas con defectos de tipo vacancia mantienen el carácter iónico de los

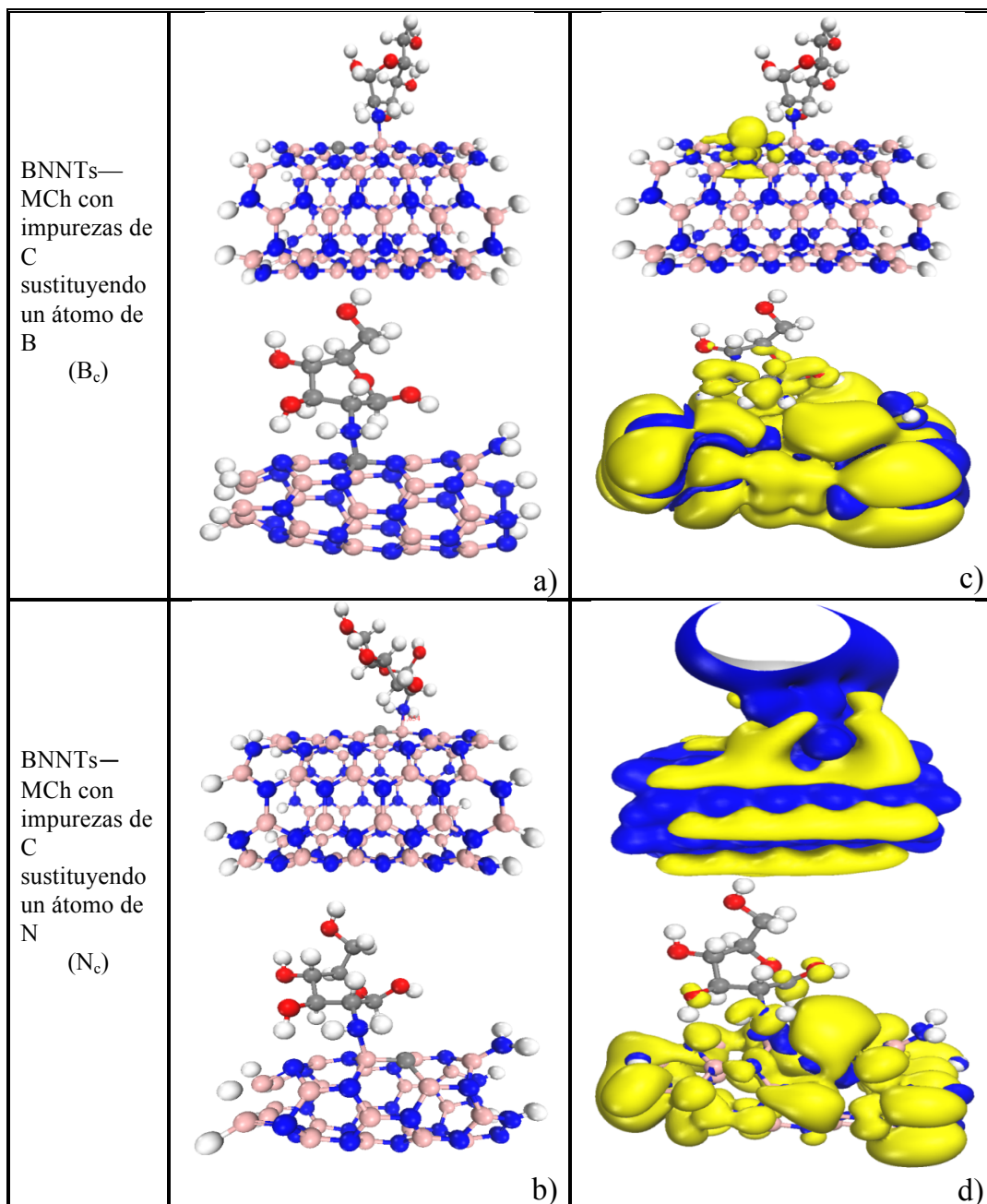


Fig. 4. Geometrías óptimas de la interacción del MCh con cada uno de los sistemas tubulares con impurezas de carbono y sus MEPS. Los lóbulos azules representan la carga positiva y los amarillos la carga negativa.

nanotubos sin defectos (ver Tabla 2). De igual manera este incremento en la polaridad nos indica su posible solubilidad.

En lo que respecta a la diferencia entre el orbital HOMO y el orbital LUMO, esta se reduce a 2.88, 3.68 y 3.97 eV para cuando la superficie del nanotubo presenta defectos V_N , V_B y D_{BN} para

el BNNT (5,5)-MCh, manteniendo una resistencia moderada a la transferencia de carga sobre el sistema, mientras que para el sistema BNNT (5,0)-MCh esta diferencia es de 0.026, 0.27 y 0.31 eV, por lo que se incrementa dicho parámetro respecto a los

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de los sistemas BNNT (5,5)-MCh y BNNT (5,0)-MCh con y sin defectos.

Sistema	Longitud de enlace (Å)						Angulo de enlace (grados)		Momento dipolar (D)	HOMO-LUMO (eV)	Potencial químico (eV)	Energía de adsorción (eV)
	B-N	N-N	C-N	C-B	B-H	N-H	B-N-B	N-B-N				
BNNT	1.446 ¹									5.0 ¹		
							115.8°-118.9°	118.7°-124.2° ²				
BNNT(5,5)										4.35 ^{2,2}		
	1.46 ^c				1.21 ^c	1.02 ^c	116.89 ^c	119.37 ^c	0.01 ^c	4.63 ^c	-3.80	
	1.44 ^a				1.21 ^a	1.01 ^a	116.80 ^a	119.55 ^a	0.01 ^a	4.59 ^a	-3.80	
BNNT(5,0)	1.44 ^b				1.21 ^b	1.02 ^b	117.03 ^b	118.65 ^b	0.01 ^b	4.59 ^b	-3.54	
										2.10 ^{2,2}		
	1.47 ^e				1.38 ^e	1.26 ^e	106.09 ^e	120.58 ^e	20.08 ^e	0.87 ^e	-4.77	
	1.45 ^a				1.37 ^a	1.25 ^a	117.79 ^a	120.59 ^a	19.86 ^a	0.88 ^a	-4.77	
				1.31 ^b	1.25 ^b	115.83 ^b	117.71 ^b	19.86 ^b	0.88 ^b	-4.43		
MCh (all-electron)									3.34 ^{a,3}	6.52 ^a	-6.55	
MCh (Pseudo)									3.41 ^a	6.21 ^{a,3}	-6.96	
BNNT(5,5)-MCh	1.45 ^a				1.21 ^a	1.02 ^a	117.63 ^a	117.36 ^a	12.69	4.39 ^a	-3.41	-2.86 ^a
V _N	1.446	1.76					120.8	102.1	12.86	2.88	-0.97	-10.11
V _B	1.447	1.42					120.9	101.9	8.454	3.68	-1.99	-10.07
D _{BN}	1.448	1.45					121.4	102.2	12.32	3.97	-2.34	-9.98
B _c	1.444	-	1.40	-			121.2	102.0	11.83	0.98	-0.28	-9.62
N _c	1.445	-	-	1.54			121.0	102.1	11.75	3.017	-1.66	-9.66
BNNT(5,0)-MCh	1.46 ^a	1.36	-	-	1.29 ^a	1.02 ^a	115.76 ^a	115.09 ^a	12.879	0.085 ^a	-4.13	Inestable
V _N	1.456	1.41	-	-					13.695 ^a	0.026	-9.29×10 ⁻³	-15.02
V _B	1.455	1.41	-	-			120.4	103.8	7.77	0.27	-7.25×10 ⁻³	-13.83
D _{BN}	1.451	1.36	-	-			120.7	101.5	7.845	0.31	-0.011	-9.07
B _c	1.454	1.37	1.45	-			120.4	101.8	15.90	0.74	-3.44×10 ⁻⁴	-10.02
N _c	1.455	1.38	-	1.54			102.2	102.2	10.798	0.054	-0.08	-11.68

¹LDA, ²LSDA, ³GGA, ⁴Reporte de literatura(Kang, 2006; Li/*it y col.*, 2008; Zobelli/*it y col.*, 2006; Rodríguez/*it y col.*, 2013; Hong, 2006, Schmidt/*it y col.*, 2003; Cao/*it y col.*, 2009), ²(Golberg/*it y col.*, 2010; Zhi/*it y col.*, 2010), ³cálculo all-electron

sistemas sin defectos; sin embargo, la resistencia a la transferencia de carga es débil y por tanto es posible la existencia de conductividad eléctrica en dichos nanotubos funcionalizados.

3.2 Influencia de las impurezas de carbono

Las impurezas de carbono (B_C y N_C ; figura 4a y 4b) sobre la superficie de los nanotubos en los sitios de B y

N provocan que los sistemas BNNT-MCh incrementen la longitud del enlace B-N en promedio en 10^{-3} Å. También propicia la formación de nuevos enlaces C-B y C-N, debidos a un efecto de tamaño y a un efecto electrónico del sistema.

En el caso de una B_C , se presenta un exceso de electrones, comparado con el caso sin defectos. Dado que el radio del átomo de C es menor que el de B, la longitud del enlace C-N se reduce a 1.40 y 1.45 Å para

los BNNTs funcionalizados, lo cual concuerda con los valores reportados por Schmidt y col., 2003.

La funcionalización de la superficie de los nanotubos (5,5) con la vacancia BC es a través del grupo amino y del boro, con una longitud de enlace de 1.66 Å y energía de adsorción de -9.62 eV correspondiente a una quimisorción. En el sistema BNNT (5,0) -MCh con defecto B_C la interacción es mediante el NH_2 y el átomo de C del nanotubo impurificado, el exceso de electrones del carbono logra una atracción del grupo amino. El valor del potencial químico es pequeño, de 0.28 y 3.44×10^{-4} eV para los sistemas BNNT (5,5) y BNNT (5,0), respectivamente; es decir, los sistemas son prácticamente inertes (Tabla 2).

Las impurezas tipo N_C generan deficiencia de electrones en ambos sistemas tubulares. El radio del N es más grande que el de C lo cual propicia que la longitud del enlace C-B se incremente a 1.54 Å en ambos nanotubos. La adsorción del Mch sobre los BNNTs se lleva a cabo entre el grupo NH_2 y el átomo de B, cuya energía de adsorción es de -9.66 y -11.68 eV, correspondientes a los sistemas BNNT (5,5)-MCh y BNNT (5,0)-MCh, esto es, el quitosano es fuertemente adsorbido. Este defecto también origina una baja reactividad en los nanotubos funcionalizados pues el potencial químico es pequeño, -1.66 eV y -0.08 eV, respectivamente.

El comportamiento polar del sistema BNNT (5,5)-MCh se reduce (0.86 D) debido al defecto BC, pero esta impureza incrementa la polaridad del sistema BNNT (5,0)-MCh en 3.021 D; la impureza N_C reduce la polaridad tanto en el sistema BNNT (5,5)-MCh como en el BNNT (5,0)-MCh, de acuerdo con valor del momento dipolar, 0.94 D y 2.08 D, respectivamente.

La inclusión del defecto B_C reduce significativamente la diferencia HOMO-LUMO (a 0.98 eV) en el BNNT (5,5)-MCh manteniendo alta su capacidad de transferencia de carga. El defecto N_C sólo reduce la diferencia HOMO-LUMO a 3.017 eV, que en analogía con el concepto de estado sólido corresponde al comportamiento de un semiconductor. Finalmente, para el caso del BNNT (5,0)-MCh los defectos no cambian sustancialmente esta diferencia (0.74 y 0.054 eV, respectivamente) manteniendo alta transferencia de carga.

Conclusiones

En el presente estudio usando la simulación molecular se analizó el efecto provocado por los defectos puntuales sobre las propiedades estructurales y electrónicas de los nanotubos de BN armchair en quiralidad (5,5) y zig-zag en quiralidad (5,0), en la que observamos una interacción de tipo químico con el monómero. El cambio más evidente observado lo presenta el sistema BNNT (5,5) -MCh con BC al presentar una transición en su gap HOMO-LUMO dado que sufre una disminución en la resistencia de transferencia de carga, mientras que los demás sistemas mantienen su carácter de semiconductor o semimetal.

La mejor opción para aplicaciones tecnológicas son los sistemas tubulares en la quiralidad (5,5) o armchair como lo determina las superficies MEPs logrando posiblemente una mejor dispersión entre ellos al redistribuir de mejor manera la carga negativa.

Agradecimientos

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el apoyo otorgado (proyecto: CHAE-ING15-G) y al Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales de la Facultad de Ingeniería Química (BUAP-CA-177).

References

- Ataca C, Aktürk E, Ciraci S y Ustunel H, (2008). High capacity hydrogen storage by metallized graphene. *Applied Physics Letters* 93, 043123-1 - 043123-3.
- Berggren A, Dolg M, Küchle W, Stoll H, Preus H (1993). Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13 through 17. *Molecular Physics* 80, 1431-1441.
- Blase X, De Vita A, Charlier J C y Car R (1998). Frustration effects and microscopic growth mechanisms for BN nanotubes. *Physical Review Letters* 80, 1666-1669.
- Cao F, Ren W, Ji YM, Zhao C (2009). The structural and electronic properties of amine-functionalized boron nitride nanotubes via ammonia plasmas: a density functional theory study. *Nanotechnology* 20, 145703-1-145703-7.

- Chigo Anota E, Hernández Cocolletzi H, Rubio Rosas E (2011). LDA approximation based analysis of the adsorption of O₃ by boron nitride sheet. *The European Physical Journal D* 63, 271-273.
- Chigo Anota E, Hernández Rodríguez LD, Hernández Cocolletzi G (2013). Influence of point defects on the adsorption of chitosan on graphene-like BN nanosheets. *Graphene I*, 124-130.
- Chigo Anota E, Salazar Villanueva M (2009). Caracterización DFT de la adsorción de H₂O por el cúmulo de nitruro de boro tipo grafeno. *Superficies y Vacío* 22, 23-28.
- Cobian M y Iñiguez J, (2008). Theoretical investigation of hydrogen storage in metal-intercalated graphitic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 285212-1-285212-11.
- de Andres P L, Ramírez R y Vergés JA (2008). Strong covalent bonding between two graphene layers. *Physical Review B* 77, 045403-1-045403-5.
- Delley B, (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics* 92, 508-517.
- Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, Nguyen S T, RuoffRS (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 448, 457-460.
- Dolg M, Weding U, Stoll H, Preuss H, (1987). Energy-adjusted a b i n i t i o pseudopotentials for the first row transition elements. *The Journal of Chemical Physics* 80, 866-872.
- Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, Morozov SV, Blake P, Halsall MP, Ferrari AC, Boukhvalov DW, Katsnelson MI, Geim AK, Novoselov KS, (2009). Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* 323, 610-613.
- Foresman JB, Frisch Æ (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., P. 70. 2da ed. USA.
- Galicía Hernández JM, Hernández Cocolletzi G, Chigo Anota E (2012). DFT studies of the phenol adsorption on boron nitride sheets. *Journal of Molecular Modeling* 18, 137-144.
- Geim AK (2012). Graphene prehistory. *Physica Scripta T146*, 014003-1 -014003-4.
- Golberg D, Bando Y, Huang Y, Terao T, Mitome M, Tang Ch, Zhi C (2010). Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *ACS Nano* 4, 2979-2993.
- Kang HS, (2006). Theoretical Study of Boron Nitride Nanotubes with Defects in Nitrogen-Rich Synthesis. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4621-4628.
- Khantha M, Cordero N A, Molina L M, Alonso , J. A, Girifalco L. A, (2004). Interaction of lithium with graphene: An ab initio study. *Physical Review B* 70, 125422-1-8.
- Kohn W, Becke AD, Parr RG, (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *Journal of Physical Chemistry* 100, 12974-12980.
- Li B, Zhou L, Wu D, Peng H, Yan K, Zhou Y, Liu Z (2011). Photochemical Chlorination of Graphene. *ACS Nano* 5, 5957-5961.
- Li Y, Zhou Z, Golberg D, Bando Y, von Rague' Schleyer P, Chen Z (2008). Stone-Wales Defects in Single-Walled Boron Nitride Nanotubes: Formation Energies, Electronic Structures, and Reactivity. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 1365-1370.
- Nair RR, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets VG, Britnell L, Blake P, Schedin F, Mayorov AS, Yuan S, Katsnelson MI, Cheng HM, Strupinski W, Bulusheva LG, Okotrub AV, Grigorieva IV, Grigorenko AN, Novoselov KS, Geim AK (2010). Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon. *Small* 6, 2877-2884.
- Noorizadeh S, Shakerzadeh E (2012). Formaldehyde adsorption on pristine, Al-doped and mono-vacancy defected boron nitride nanosheets: A first principles study. *Computational Materials Science* 56, 122-130.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666-669.

- Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, 10451-10453.
- Perdew JP, Wang Y, (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* 45, 13244-13249.
- Rodríguez Juárez A, Chigo Anotá E, Hernández Cocoltzi H, Flores Rivero A (2013). Adsorption of chitosan on BN nanotubes: A DFT investigation. *Applied Surface Science* 268, 259-264.
- Schmidt TM, Baierle RJ, Piquini P, Fazzio A (2003). Theoretical study of native defects in BN nanotubes. *Physical Review B* 67, 1134071-1134074.
- Sofo JO, Chaudhari AS, Barber GD (2007). Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B* 75, 153401-153405.
- Tiano AL, Parka C, Lee JW, Luong HH, Gibbons LJ, Chua SH, Applin SI, Gnoffo P, Lowther S, Kim HJ, Danehy PM, Inman JA, Jones S B, Kang J H, Sauti G, Thibeault S A, Yamakov V, Wise K E, Sue J, Fay C C (2014). Boron nitride nanotube: synthesis and applications. *Published in SPIE Proceedings* 9060, 906006.
- Wang W L, Kaxiras E (2010). Graphene hydrate: theoretical prediction of a new insulating form of graphene. *New Journal of Physics* 12, 1250121-1250127.
- Wu J, Yin L (2011). Platinum Nanoparticle Modified Polyaniline-Functionalized Boron Nitride Nanotubes for Amperometric Glucose Enzyme Biosensor. *ACS Applied Materials Interfaces* 3, 4354-4362.
- Yaya A, Ewels C P, Suarez Martinez I, Wagner Ph, Lefrant S, Okotrub A, Bulusheva L, Briddon PR (2011). Bromination of graphene and graphite. *Physical Review B* 83, 045411-045416
- Zhi Ch, Bando Y, Tang Ch, Golberg D (2010). Boron nitride nanotubes. *Materials Science and Engineering: R* 70, 92-111
- Zobelli A, Ewels CP, Gloter A, Seifert G, Stephan O, Csillag Colliex C (2006). Defective Structure of BN Nanotubes: From Single Vacancies to Dislocation Lines. *Nano Letters* 6, 1955-1960.