

## ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO EM NANOGAIOLAS DE $B_{12}N_{12}$ PURO E MODIFICADO COM ZINCO

**Natanael S. Sousa<sup>1</sup>; Wellington da C. L. do Nascimento<sup>1</sup>; Jayne dos S. Martins<sup>1</sup>; Nailton M. Rodrigues<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão, (UFMA), 65080-805 São Luís, MA, Brasil.

**Palavras-Chave:** Nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ , Adsorção, Monóxido de carbono.

### Introdução

Reduzir os impactos da poluição ambiental é algo de grande interesse científico, social e econômico [1,2]. Em países, onde há controle rigoroso sobre as emissões, a poluição do ar causada pelo uso de veículos automotores é uma das maiores fontes de exposição para os seres humanos diariamente [3]. O monóxido de carbono (CO) é incolor, inodoro e conhecido como um dos gases mais perigosos entre os poluentes do ar, o qual facilmente se dispersa em ambiente confinado [4]. Sua alta toxicidade está associada à sua capacidade de se ligar fortemente ao ferro da hemoglobina, ocupando o lugar do oxigênio na corrente sanguínea e causando asfixia, perda de consciência e até mesmo a morte [5]. Portanto, métodos eficazes para monitorar e reduzir a concentração de CO na atmosfera são altamente demandados para medições e controles ambientais [6,7].

Entre os diferentes métodos de detecção e captura de gases poluentes, o uso de nanoestruturas como adsorventes é um tópico interessante devido às suas propriedades únicas, incluindo alta razão superfície/volume e propriedades eletrônicas muito sensíveis. Os nanotubos de carbono (CNTs) são capazes de detectar moléculas como  $NO_2$ ,  $NH_3$  e  $NO$  devido a mudanças na condutância sensíveis à sua adsorção na superfície do nanotubo [8,9]. Entretanto, um problema a ser contornado é o fato de outras moléculas de interesse não se ligarem eficientemente à superfície dos nanotubos, sendo a sua interação fraca, principalmente do tipo van der Waals. O CO é uma das moléculas tóxicas cuja interação não altera a condutância de vários nanotubos intrínsecos [10-11], como CNTs e nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), não sendo eficientes na detecção do gás. Contudo, outros nanomateriais podem surgir com capacidade de adsorção e sensibilidade diferenciadas.

Na última década, materiais semelhantes aos fulerenos têm atraído considerável atenção devido às suas características físicas e químicas únicas. Recentemente, vários estudos sobre nanomateriais de nitreto de boro foram relatados, e esses nanomateriais vem despertando o interesse da comunidade científica devido ao fato de possuírem excelentes propriedades, como resistência ao calor, grande gap de banda e alta estabilidade estrutural [12,13]. Entre eles, o aglomerado  $B_{12}N_{12}$  é o caso mais interessante [14], tendo uma estrutura baseada no octaedro truncado, na qual todos os vértices de B e N são equivalentes. Oku et al. [12], sintetizaram  $B_{12}N_{12}$  por dessorção a laser e *time of flight*, o qual foi detectado por espectrometria de massa, mostrando que esses aglomerados são formados por 6 anéis tetragonais e 8 anéis hexagonais. No sentido de melhorar as propriedades de adsorção das nanogaiolas de  $(BN)_n$ , modificações estruturais com metais de transição vêm sendo investigadas [15-17].

Em trabalhos recentes Li e colaboradores [18] estudaram as propriedades eletrônicas e estruturais na adsorção dos gases  $H_2$ , CO,  $CH_4$ , NO e  $NH_3$  em nanogaiolas de  $Al_{12}Si_{12}$ . Ammar et al [19] utilizaram DFT e TD-DFT na investigação de nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificadas com Mn e Fe para adsorção de CO, NO e  $NH_3$ , e eles mostram que essas nanogaiolas têm o potencial de serem utilizadas em aplicações como sensores eletrônicos ou sensores ópticos para detecção dos gases, com interações superiores às dos nanotubos. Além do mais, Silva e colaboradores [20], empregam nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificadas com cobre nas configurações dopada ( $CuB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{12}N_{11}$ ), decorada ( $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$ ) e encapsulada

(Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>) para detecção do CO, reportando elevada sensibilidade e seletividade ao gás, mesmo na presença de moléculas interferentes.

Neste contexto, o presente trabalho, trás o estudo da interação da molécula de CO com a nanogaiola de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura e modificada com zinco (Zn), em cinco posições distintas (ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn, Zn@b<sub>64</sub>, Zn@b<sub>66</sub> e Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>), usando cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT). Os parâmetros calculados foram as propriedades geométricas, as energias de adsorção e as mudanças nas propriedades eletrônicas do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> causadas pela presença do gás, e então, uma investigação da influência de como diferentes modificações da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com o metal Zn podem afetar a interação com o gás CO.

## Material e Métodos

A nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foi modelada e otimizada em nível DFT-D3 [20] com B3LYP/6-31G (d,p) utilizando o pacote ORCA 5.0 [21]. A versão da dispersão de Grimme D3 [22] utilizada, descreve as correlações eletrônicas de longo alcance responsáveis por van der Waals. A nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foi modificada com Zn em cinco configurações diferentes: Dopado em B, substituição do B por Zn (ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>); Dopado em N, substituição do N por Zn (B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn); Decorado b<sub>64</sub>, com o Zn externo ao B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, sobre uma das ligações que divide o anel hexagonal e um anel tetragonal (Zn@b<sub>64</sub>); Decorado b<sub>66</sub>, com o Zn externo ao B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, acima de uma das ligações que divide dois anéis hexagonais (Zn@b<sub>66</sub>); Encapsulado, com o Zn no interior da nanogaiola (Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>). Utilizou-se nos cálculos, análise de frequências, para atestar que as estruturas relaxadas são mínimos globais e os critérios de convergência de energia, gradiente RMS, deslocamento RMS, gradiente máximo e deslocamento máximo: 5×10<sup>-6</sup> Hartree, 1×10<sup>-4</sup> Hartree/Bohr, 2×10<sup>-3</sup> Bohr, 3×10<sup>-4</sup> Hartree/Bohr e 4×10<sup>-3</sup> Bohr.

Para investigar o grau de interação entre as nanogaiolas e o Zn, a Energia de coesão cage/Zn ( $E_{coh}$ ) foi calculada com a equação 1:

$$E_{coh} = \frac{1}{N} (E_{nanocage} - xE_B - yE_N - zE_{Zn}) \quad (1)$$

Onde  $E_{nanocage}$  é a energia total da nanogaiola;  $E_B$ ,  $E_N$  e  $E_{Zn}$  são as energias dos átomos (B, N e Zn), com x, y e z sendo as quantidades de cada elemento na estrutura, respectivamente, e N é o número total de átomos. Outra propriedade obtida foi o gap de energia ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) de cada sistema ( $E_{gap}$ ), e a variação percentual do gap antes e após a adsorção do gás CO ( $\Delta gap$ ), pode ser relacionada à sensibilidade eletrônica da nanogaiola ao gás como na equação 2:

$$\Delta gap = \left[ \frac{(E_{gap(nanocage-gás)} - E_{gap(nanocage)})}{E_{gap(nanocage)}} \right] * 100 \quad (2)$$

onde  $E_{gap(nanocage-gás)}$  é o gap de energia do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CO ou Zn-B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CO, e  $E_{gap(nanocage)}$  é o gap do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro ou modificado. Descritores quânticos como potencial químico ( $\mu$ ), dureza global ( $\eta$ ) e eletrofilicidade ( $\omega$ ), foram calculados pelas equações 3-5 [23-25]:

$$\eta \approx \frac{1}{2} (E_L - E_H) \quad (3)$$

$$\mu \approx \frac{1}{2} (E_L + E_H) \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) das nanogaiolas pura e modificadas com Zn antes e depois da adsorção do gás CO pode ser obtida segundo a equação 6: [26,27]

$$\sigma = AT^{3/2} e^{\left(\frac{-E_{gap}}{2k_B T}\right)} \quad (6)$$

onde A (elétron/m<sup>3</sup> K<sup>3/2</sup>) é uma constante, T é a temperatura termodinâmica (K),  $E_{gap}$  é o gap de energia, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann (8.62 x 10<sup>-5</sup> eV K<sup>-1</sup>). Após interação com o gás, a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) foi calculada usando a seguinte equação 7:

$$E_{ads} = E_{(nanocage-gás)} - (E_{(nanocage)} + E_{(gás)}) + E_{BSSE} \quad (7)$$

onde  $E_{(nanogaiola-gás)}$  é a energia sistema formado com o gás CO adsorvido em  $B_{12}N_{12}$  or  $Zn-B_{12}N_{12}$ ,  $E_{(nanogaiola)}$  é a energia do  $B_{12}N_{12}$  ou  $Zn-B_{12}N_{12}$ ,  $E_{(gas)}$  é a energia da molécula do CO, e  $E_{BSSE}$  é a energia do erro de sobreposição de base (BSSE).

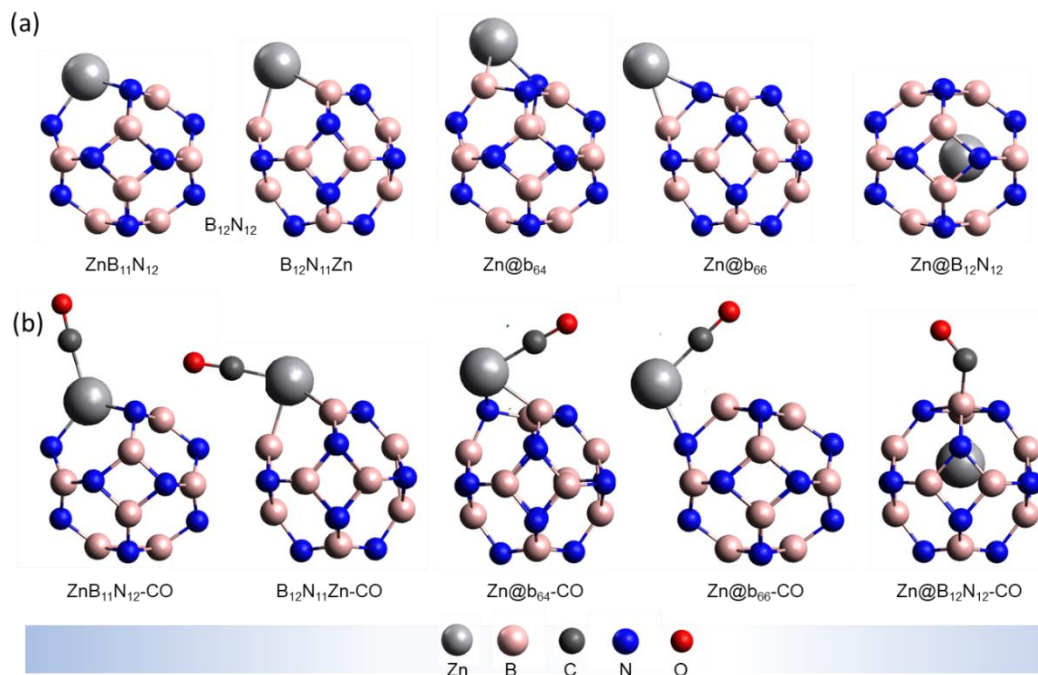
O tempo de recuperação ( $\tau$ ), o qual está relacionado com a  $E_{ads}$  do sistema, foi calculado segundo a equação 8 [28-30], onde  $\nu_0$  é a frequência de tentativa ( $5,2 \times 10^{14} \nu_0 \text{ s}^{-1}$ ). [31,32]

$$\tau = \nu_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T} \quad (8)$$

## Resultados e Discussão

O  $B_{12}N_{12}$  foi modelado e otimizado com elevada simetria. A nanogaiola resultante após o relaxamento da geometria, apresenta 6 anéis de quatro membros e 8 anéis de seis membros, com átomos de boro e nitrogênio em seus vértices equivalentes, e apresenta ainda momento dipolo nulo e gap de energia  $E_{gap} = 6,88 \text{ eV}$ . As ligações entre os anéis hexagonais medem  $1,43 \text{ \AA}$  e entre os anéis hexagonais e tetragonais  $1,48 \text{ \AA}$ , consistente com os resultados disponíveis na literatura [19,33]. O átomo de zinco foi utilizado para modificar a estrutura da nanogaiola em cinco configurações, como mostrado na Figura 1a. Após modificação, observou-se deformação na estrutura da nanogaiola e o deslocamento do metal do centro da gaiola em  $Zn@B_{12}N_{12}$ . Estas estruturas neutras, em seus estados de spin mais estáveis foram usadas para a adsorção do gás CO, e seus resultados podem ser observados na Figura 1b. Desta, observa-se que o gás adsorve preferencialmente por seu átomo de carbono, sobre o B ou sobre o Zn.

**Figura 1.** Estruturas das nanogaiolas otimizadas:  $B_{12}N_{12}$  puro (a) e modificado  $ZnB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Zn$ ,  $Zn@B_{12}N_{12}$ ,  $Zn@b_{64}$ ,  $Zn@b_{66}$  (b).



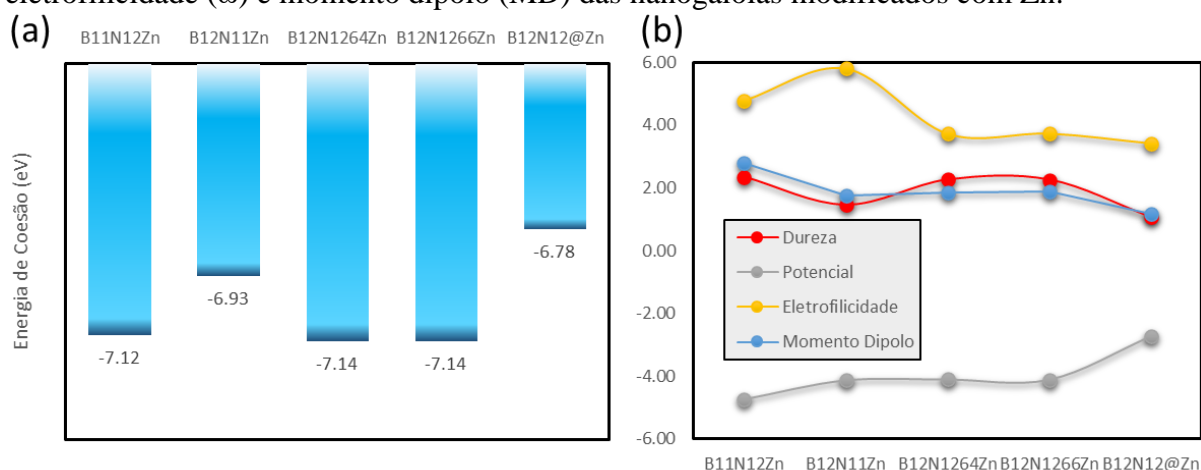
Para análise do grau de interação do metal com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , a energia de coesão foi calculada e seu resultado foi plotado no gráfico da Figura 2a. A  $E_{coh}$  da nanogaiola isolado é de  $-7,40 \text{ eV}$ , sendo esta superior à dos cages modificados, o que indica que estes últimos são mais reativos que o  $B_{12}N_{12}$ , como já mostrado na literatura [15,17,19] As nanogaiolas decorados com Zn apresentam maior valor de energia de coesão (mais negativo), seguido das nanogaiolas dopados e então da nanogaiola encapsulado, o qual mostra menor interação cage/metal.

Parâmetro do tipo descritores quânticos foram calculados para investigar a estabilidade e reatividade dos sistemas modificados (Figura 2b), tais como dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e ainda, Momento dipolo (MD). A dureza química calculada, apresenta um comportamento semelhante a energia de coesão de modo que a nanogaiola com

menor dureza é aquele encapsulado com zinco e o sistema que apresenta maior valor de dureza é o  $ZnB_{11}N_{12}$ . O potencial químico apresenta valores negativos, de modo que a nanogaiola com menor potencial também é aquele com Zn encapsulado e as nanogaiolas dopados com Zn apresentam maiores valores de potencial.

Com base nos princípios de dureza máxima ( $\eta$ ) [34] e mínima eletrofilicidade ( $\omega$ ) [35], tem-se que sistemas com maior dureza química e menor eletrofilicidade são quimicamente mais estáveis. Assim a eletrofilicidade ( $\omega$ ) é calculada e empregada como parâmetro para determinação de estabilidade dos sistemas após a interação com o gás. Deste modo, a eletrofilicidade cresce na seguinte ordem:  $Zn@B_{12}N_{12} < Zn@b_{64} < Zn@b_{66} < ZnB_{11}N_{12} < B_{12}N_{11}Zn$ . O que indica que o sistema encapsulado é o mais estável da série, ao passo que, o sistema dopado  $B_{12}N_{11}Zn$  é o mais reativo. Por sua vez, o momento dipolo (MD) está relacionado com a separação de cargas no sistema e segue a mesma tendência da dureza para as gaiolas estudadas, de modo que, o sistema  $Zn@B_{12}N_{12}$  tem o maior momento dipolo da série, enquanto o sistema  $ZnB_{11}N_{12}$  apresenta menor valor de MD, ou seja, a nanogaiola dopado com zinco possui a melhor distribuição de carga.

Figura 2 – Energia de coesão ( $E_{coh}$ ) (a), dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e momento dipolo (MD) das nanogaiolas modificados com Zn.



Após a funcionalização e otimização das nanogaiolas, procedeu-se a interação das mesmas com o gás de interesse. São apresentados na Tabela 2, as energias dos orbitais de fronteira HOMO ( $E_H$ ), LUMO ( $E_L$ ) e o gap de energia ( $E_{gap}$ ) do  $B_{12}N_{12}$  modificado com Zn antes e após a adsorção do CO. Os resultados mostram para o  $B_{12}N_{12}$  uma redução de energia de  $\Delta E_{gap} = 0,34$  eV, que corresponde a uma sensibilidade eletrônica de apenas 4,89%. O que mostra que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolado é pouco sensível a presença do CO [16,19,36].

Já a modificação do mesmo com Zn desestabiliza o HOMO e estabiliza o LUMO, com aumento dos valores da  $E_H$  e redução da  $E_L$  das nanogaiolas formados. De modo que, o gap de energia dos sistemas modificados é reduzido em relação ao cage isolado. E isso produz um aumento da condutividade elétrica e reatividade [36]. Dentre os cages modificados, o menor  $E_{gap}$  é observado para o  $Zn@B_{12}N_{12}$  ( $E_{gap} = 2,17$  eV) e o maior  $E_{gap}$  para o  $ZnB_{11}N_{12}$  ( $E_{gap} = 4,70$  eV). Após a adsorção do CO, observa-se uma redução no  $E_{gap}$  para todas as nanogaiolas, exceto para o  $B_{12}N_{11}Zn$  ( $2,49 \rightarrow 3,03$  eV).

Baseado na variação do  $E_{gap}$  antes e após a interação com o CO, é determinada a sensibilidade eletrônica ( $\Delta gap$ , %) da nanogaiola frente a adsorção do gás. Os valores de  $\Delta gap$  calculados indicam que o sistema mais sensível ao gás CO é o  $Zn@B_{12}N_{12}$  ( $\Delta gap = 38,25$  %), ao passo que, o  $B_{12}N_{12}$  apresenta a menor sensibilidade ao gás, como também observado por Beheshtian [37], o que justifica a modificação de sua estrutura com o átomo de Zn, o qual melhora significativamente a sensibilidade das nanogaiolas ao CO.

Tabela 1 - Energia do HOMO ( $E_H$ ), LUMO ( $E_L$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) das nanocages antes e após adsorção do CO, variação do gap ( $\Delta E_{Gap}$ ) e sensibilidade eletrônica dos sistemas ( $\Delta Gap$ ).

| Sistemas                               | $E_H$            | $E_L$ | $E_{gap}$ | $E_H$        | $E_L$ | $E_{gap}$ | $\Delta E_{Gap}$ | $\Delta Gap$ |
|--|------------------|-------|-----------|--------------|-------|-----------|------------------|--------------|
|  | (eV)             | (eV)  | (eV)      | (eV)         | (eV)  | (eV)      | (eV)             | (%)          |
|  | Nanocage isolado |       |           | CO Adsorvido |       |           |                  |              |
| <b>ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>  | -7,09            | -2,39 | 4,70      | -6,72        | -3,21 | 3,50      | 1,20             | 25,53        |
| <b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn</b>  | -5,14            | -2,65 | 2,49      | -5,18        | -2,15 | 3,03      | 0,54             | 21,69        |
| <b>Zn@b<sub>64</sub></b>               | -6,37            | -1,85 | 4,52      | -6,23        | -1,85 | 4,38      | 0,14             | 3,10         |
| <b>Zn@b<sub>66</sub></b>               | -6,37            | -1,85 | 4,52      | -6,23        | -1,85 | 4,38      | 0,14             | 3,10         |
| <b>Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b> | -3,81            | -1,64 | 2,17      | -3,54        | -2,20 | 1,34      | 0,83             | 38,25        |

A energia de adsorção fornece uma avaliação da intensidade e tipo de interação do gás com o cage, de modo que, segundo a literatura, valores de  $E_{ads} > -0,3$  eV, caracterizam interações fracas (fisissorção) [38]. Por outro lado,  $E_{ads} > -1,0$  eV, caracterizam uma quimissorção, que tem maior intensidade, com tempo de recuperação acima de 12h [39], características inviáveis para aplicações em sensoriamento. Nestas condições os sistemas decorados apresentam interações puramente física com o gás ( $E_{ads} = 0,04$  e  $0,03$  eV), não sendo aptos para detecção do CO. Já os sistemas dopados e encapsulado apresentam valores médios de energia de adsorção (ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> -0,51 eV, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn -0,92 eV e Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> -0,59 eV), o que lhes confere bons tempos de recuperação, principalmente os sistemas ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> ( $\tau = 4,15$  e  $92,32$   $\mu$ s). Estes dados apontam para o sistema modificado Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com maior sensibilidade eletrônica, bom sinal de função trabalho, energia de adsorção moderada e curto tempo de recuperação, como material alternativo promissor para aplicações em sensores eletrônicos e de função trabalho para detecção do gás tóxico monóxido de carbono.

Tabela 2 – Valores de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e tempo de recuperação ( $\tau$ ) dos sistemas modificados, após a adsorção do CO.

| Sistema                                | $E_{ads}$ (eV) | $\tau$        |
|--|----------------|---------------|
| <b>ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>  | -0,51          | 4,15 $\mu$ s  |
| <b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn</b>  | -0,92          | 35,19 s       |
| <b>Zn@b<sub>64</sub></b>               | -0,04          | 47,42 fs      |
| <b>Zn@b<sub>66</sub></b>               | -0,03          | 32,13 fs      |
| <b>Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b> | -0,59          | 93,32 $\mu$ s |

## Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos cálculos em nível DFT-D3 para investigar a aplicação de nanogaiolas de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificadas com o metal (Zinco) para adsorção do gás tóxico CO. Os resultados apontam para o sistema Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> como um material promissor, devido às melhores propriedades eletrônicas e de adsorção, entre os sistemas estudados, para detecção do gás CO, com sensibilidade eletrônica  $\Delta E_{gap} = 38,25$  %, energia de adsorção  $E_{ads} = -0,59$  eV e tempo de recuperação de ( $\tau = 93$   $\mu$ s). Sendo a nanogaiola encapsulada Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> um material sensível para aplicação como sensor eletroquímico para detecção do gás CO no ambiente.

## Agradecimentos

Agradeço a UFMA, ao programa associativo DQUIM-UFMA-IFMA e as agências de fomento CAPES, FAPEMA e CNPQ.

## Referências

1. ZHUIYKOV, S.; WLODARSKI, W.; LI, Y. Nanocrystalline  $V_2O_5$ - $TiO_2$  thin-films for oxygen sensing prepared by sol-gel process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 77, n. 1-2, p. 484-490, 2001.
2. GURLO, A.  $In_2O_3$  and  $MoO_3$ - $In_2O_3$  thin film semiconductor sensors: interaction with  $NO_2$  and  $O_3$ . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 47, n. 1-3, p. 92-99, 1998.
3. MALAVASI, L. Materials development for CO-detection with improved selectivity through catalytic activation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, n. 1-2, p. 121-128, 2006.
4. Kinoshita, H.; Türkan, H.; Vucinic, S.; Naqvi, S.; Bedair, R.; Rezaee, R.; Tsatsakis, A. Carbon monoxide poisoning. **Toxicol. Rep.**, 7, 169-173, 2020.
5. Mahajan, S.; Jagtap, S. Metal-oxide Semiconductors for Carbon Monoxide (CO) gas Sensing: A Review. **Appl. Mater. Today**, 18, 100483, 2020.
6. WANG, S. Low-temperature CO gas sensors based on Au/ $SnO_2$  thick film. **Applied surface science**, v. 253, n. 6, p. 3057-3061, 2007.
7. TRANI, F. Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts. **Microelectronics journal**, v. 40, n. 2, p. 236-238, 2009.
8. AHMADI, A.; BEHESHTIAN, J.; HADIPOUR, N. L. Interaction of  $NH_3$  with aluminum nitride nanotube: electrostatic vs. covalent. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 43, n. 9, p. 1717-1719, 2011.
9. BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. **Solid State Communications**, v. 142, n. 1-2, p. 49-53, 2007.
10. DE MENEZES, V. Carbon nanotubes interacting with vitamins: first principles calculations. **Microelectronics journal**, v. 40, n. 4-5, p. 877-879, 2009.
11. NI, M. Y.; ZENG, Zhi; J. U. X. First-principles study of metal atom adsorption on the boron-doped carbon nanotubes. **Microelectronics journal**, v. 40, n. 4-5, p. 863-866, 2009.
12. FANG, T. Structural characteristics of carbon nanostructures synthesized by ECR-CVD. **Microelectronics journal**, v. 39, n. 12, p. 1600-1604, 2008.
13. OKU, T. Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials. **Materials Science and Engineering: B**, v. 74, n. 1-3, p. 206-217, 2000.
14. OKU, T. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 597-612, 2001.
15. Sousa, N. S.; Silva, A. L. P.; Silva, A. C. A.; Varela, J. J. G. Cu-modified  $B_{12}N_{12}$  nanocage as a chemical sensor for nitrogen monoxide gas: a density functional theory study. **Journal Nanoparticle Research**, 25, 248, 2023.
16. Ammar, H. Y.; Badran, H. M.; Eid, K. H. M. TM-doped  $B_{12}N_{12}$  nano-cage (TM = Mn, Fe) as a sensor for CO, NO, and  $NH_3$  gases: A DFT and TD-DFT study. **Materials Today Communications**, 25, 101681, 2020.
17. Silva, A. L. P.; Varela, J. J. G.;  $MB_{11}N_{12}$  (M = Fe-Zn) Nanocages for Cyanogen Chloride Detection: A DFT Study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 34, 302-312, 2024.
18. Li, L. K.; Ma, Y. Q.; Li, K. N.; Xie, W. L.; Huang, B. Structural and electronic properties of  $H_2$ , CO,  $CH_4$ , NO, and  $NH_3$  adsorbed onto  $Al_{12}Si_{12}$  nanocages using density functional theory. **Front. Chem.** 11:1143951, 2023.
19. Ammar, H. Y.; Badran, H. M.; Eid, K. H. M. TM-doped  $B_{12}N_{12}$  nano-cage (TM = Mn, Fe) as a sensor for CO, NO, and  $NH_3$  gases: A DFT and TD-DFT study. **Materials Today Communications**, 25, 101681, 2020.
20. Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, 1, 211-228, 2011.
21. Neese, F. Software update: The ORCA program system-Version 5.0. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, 12, e1606, 2022.
22. Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, 1, 211-228, 2011.
23. Pearson, R. G. Chemical hardness and density functional theory. **J. Chem. Sci.**, 117, 369-377, 2005.
24. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorg. Chem.**, 27, 734-740, 1988.
25. Parr, R. G.; Szentpaly, L. V.; Liu, S. Electrophilicity index. **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 1922-1924, 1999.
26. Li, S. S. Scattering Mechanisms and Carrier Mobilities in Semiconductors. **Semiconductor Physical Electronics**; Springer New York, pp. 211-245, 2007.
27. Pineda-Reyes, A. M.; Herrera-Rivera, M. R.; Rojas-Chávez, H.; Cruz-Martínez, H.; Medina, D. I. Recent Advances in ZnO-Based Carbon Monoxide Sensors: Role of Doping. **Sensors**, 21, 4425, 2021.
28. Cui, H.; Zhang, X.; Zhang, G.; Tang, J. Pd-doped  $MoS_2$  monolayer: a promising candidate for DGA in transformer oil based on DFT method. **Appl. Surf. Sci.**, 470, 1035-1042, 2019.
29. Redondo, A.; Zeiri, Y.; Lowand, J. J.; Goddard, W. A. Application of transition state theory to desorption from solid surfaces: Ammonia on Ni(111). **J. Chem. Phys.**, 79, 6410-6415, 1983.



30. Zahedi, E.; Seif, A.; Ahmadi, T. S. Structural and Electronic Properties of Ammonia Adsorption on the  $C_{30}B_{15}N_{15}$  Heterofullerene: A Density Functional Theory Study. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 8, 2159–2165, 2011.
31. Moghadami, R.; Vessally, E.; Babazadeh, M.; Es'haghi, M.; Bekhradnia, A. Electronic and work function-based sensors for acetylsalicylic acid based on the AlN and BN nanoclusters: DFT studies. *J. Clust. Sci.*, 30, 151–159, 2019.
32. Koettgen, J.; Zacherle, T.; Grieshammer, S.; Martin, M. An ab initio study of sensing applications of MoB<sub>2</sub> monolayer: a potential gas sensor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 4633–4640, 2019.
33. Badran, H. M.; Eid, Kh. M.; Ammar, H. Y. A DFT study on the effect of the external electric field on ammonia interaction with boron nitride nano-cage. *J. Phys. Chem. Solids*, 141, 109399, 2020.
34. Pearson, R. G. O princípio da dureza máxima. *Ac. Química. Res.*, 26, 250–255, 1993.
35. Parr, R. G.; Szentpaly, L. V.; Liu, S. Índice de eletrofilicidade. *Geléia. Química. Soc.*, 121, 1922–1924, 1999.
36. Sousa, N. S., Silva, A. L. P., Silva, A. C. A., & Varela Júnior, J. J. G. DFT Study of Doped, Encapsulated and Decorated First-Row Transition Metals on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage: Part 1 - Structural, Energetic and Electronic Properties. *J I O P Materials*. 2024.
37. Beheshtian J.; Bagheri Z.; Kamfiroozi M.; Ahmadi A Toxic CO detection by B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster. *Microelectronics J*, 42:1400–1403, 2011.
38. Cui H.; Jia P.; Peng X.; Li P. Adsorption and sensing of NO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by S-defected SnS<sub>2</sub> monolayer for DGA in transformer oil: A DFT study. *Mater. Chem. Phys.* 249:123006, 2020.
39. Peng, S.; Cho, K.; Qi, P.; Dai, H. Ab initio study of CNT NO<sub>2</sub> gas sensor. *Chem. Phys. Lett.*, 387, 271–276, 2004.