

Capítulo 2 Estudio DFT de la interacción estructural de láminas de grafeno y óxido de grafeno con ferritas de níquel

Chapter 2 DFT study of the structural interaction of graphene sheets and graphene oxide with nickel ferrites

RAMIREZ-AGUILAR, José Carlos†*, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal, MANDUJANO-RAMIREZ, Humberto Julián y MARTINEZ-VARGAS, Sergio

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

ID 1^{er} Autor: *José Carlos, Ramírez-Aguilar* / **ORC ID:** 0000-0002-0404-0021, **CVU CONACYT ID:** 1088494

ID 1^{er} Coautor: *Cristobal, Patiño-Carahure* / **ORC ID:** 000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 2^{do} Coautor: *Humberto Julián, Mandujano-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-3714-5564, **CVU CONACYT ID:** 266189

ID 3^{er} Coautor: *Sergio, Martínez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0003-4605-0557, **CVU CONACYT ID:** 100782

DOI: 10.35429/H.2021.12.1.13.25

J. Ramirez, C. Patiño, H. Mandujano y S. Martinez

*202523@mail.unacar.mx

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

Resumen

Se estudia la funcionalización de láminas de grafeno y óxido de grafeno con óxidos de hierro derivados de la estructura de la ferrita utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional híbrido PBE0. La ferrita (Fe_3O_4) es un óxido mixto de hierro divalente (Fe^{2+}) y trivalente (Fe^{3+}) con propiedades magnéticas muy interesantes. Las estructuras de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 en donde éste último se sustituye el Fe^{2+} por Ni^{2+} son simplificadas e incorporadas en láminas de grafeno prístino de distintas dimensiones y modificado (con oxígeno para simular óxido de grafeno). Se emplean distintas estructuras previamente optimizadas de las ferritas estudiadas NiFe_2O_4 y Fe_3O_4 , al igual que las diferentes láminas de grafeno. Se calcula la energía de estado fundamental y la geometría más estable de cada sistema estudiado para determinar su comportamiento estructural y su estabilidad.

Grafeno, Óxido de grafeno, Óxidos de hierro, Ferrita de níquel, DFT

Abstract

The functionalization of the graphene sheets and graphene oxide with the iron oxides derived from the structure of ferrite is studied using the Density Functional Theory (DFT) with the hybrid functional PBE0. Ferrite (Fe_3O_4) is a mixed oxide of divalent (Fe^{2+}) and trivalent (Fe^{3+}) iron with very interesting magnetic properties. In this work, the simplified structures of Fe_3O_4 and NiFe_2O_4 , where the latter is substituted for Fe^{2+} by Ni^{2+} are incorporated in sheets of pristine graphene of different dimensions and modified (with oxygen to simulate graphene oxide). Different previously optimized structures of the NiFe_2O_4 and Fe_3O_4 ferrites are used as well as the different graphene sheets studied. The ground state energy and the most stable geometry of each studied system are calculated to determine its structural behavior and stability.

Graphene, Graphene Oxide, Iron Oxides, Nickel Ferrite, DFT

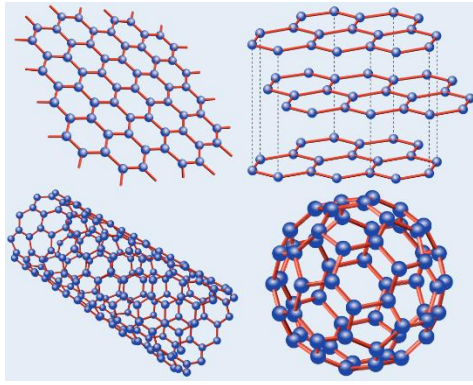
2.1 Introducción

El carbono es la materia prima para la vida y la base de toda la química orgánica. Debido a la flexibilidad de sus enlaces, los sistemas basados en carbono muestran un número ilimitado de estructuras diferentes con una variedad igualmente grande de propiedades físicas. Estas propiedades físicas son, en gran parte, el resultado de la dimensionalidad de estas estructuras. Entre los sistemas con solo átomos de carbono, el Grafeno, un alótropo bidimensional (2D), juega un papel importante ya que es la base para la comprensión de las propiedades electrónicas en otros alótropos (Castro Neto et al., 2009) y supera a todos los demás alótropos en utilidad para las ciencias de la vida y los materiales debido a sus muchas propiedades intrínsecas (Balandin et al., 2008; Lee et al., 2008; Novoselov et al., 2004).

El Grafeno está hecho de átomos de carbono dispuestos en una estructura de panal hecha de hexágonos (ver Figura 2.1), y se puede pensar que está compuesto por anillos de benceno despojados de sus átomos de hidrógeno (Pauling, 1960). Con excepción del dimanante, el Grafeno puede visualizarse como el bloque constructor a partir del cual se forman todos los demás alótropos (Grima et al., 2015; Iijima, 1991; Iijima & Ichihashi, 1993; Kroto et al., 1985).

Con una elucidación temprana, Wallace en 1947 asumió la conducción en la capa y no entre las capas intermedias espaciadas de van der Waals, entonces se concibió al Grafeno como un material 2D. Posteriormente, las capas individuales fueron observadas experimentalmente por Boehm et al. de la reducción de óxido de grafito, y demostraron que los materiales porosos formados tienen aplicaciones tales como en la sorción de gases y pequeñas moléculas orgánicas (Boehm et al., 1962; Boehm et al., 1962). Curiosamente, Hofmann y Frenzel (1934) describieron la reducción de óxido de grafito usando sulfuro de hidrógeno antes de la demostración de Boehm et al. de que el óxido de grafito se puede exfoliar. Estos métodos de producción para materiales de Grafeno de una o pocas capas, aunque defectuosos, siguen siendo aplicables para la producción a gran escala (Georgakilas et al., 2016).

Figura 2.1. Alótropos más comunes del carbono: Grafeno (arriba a la izquierda), grafito (arriba a la derecha), nanotubos de carbono (abajo a la izquierda) y fullerenos: C-60 (abajo a la derecha)



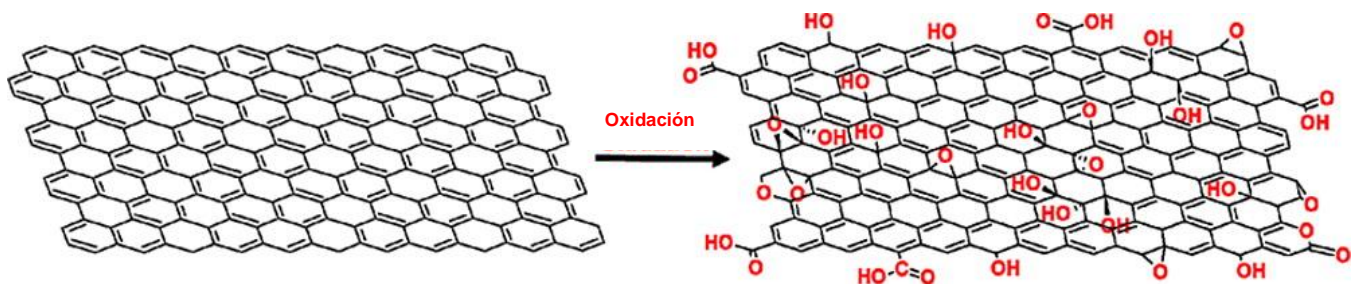
Fuente: (Neto et al., 2006).

La capacidad de producir Grafeno de una sola capa de alta calidad se le atribuye a Andrei Geim, Kostya Novoselov y sus co-investigadores, en un intento de explorar las propiedades eléctricas del Grafeno mediante la extracción de la capa atómica en los cristales gruesos de grafito pirolítico altamente orientado, con la ayuda de la pegajosa “cinta adhesiva”. Este avance hizo posible observar propiedades que antes solo se conocían en teoría (Novoselov et al., 2004). Las aplicaciones potenciales para el Grafeno superlativo parecían ser ilimitadas, y surgió como un nanomaterial fascinante para estimular y fomentar tanto el descubrimiento científico como su explotación comercial en una variedad de áreas de la nanotecnología (Dreyer, Ruoff, et al., 2010; Novoselov et al., 2007).

Cuando los átomos de carbono participan en enlaces covalentes robustos entre estados de hibridación sp^2 forman una topología de panal extendida, esta estructura da una relación resistencia/peso que supera notablemente a los metales y los compuestos metálicos (Lee et al., 2008). La banda prohibida cero del Grafeno le da una excelente movilidad de electrones; la investigación y modificación de esta movilidad es importante como un medio para reemplazar los semiconductores actuales en los dispositivos electrónicos (Bolotin et al., 2008; Geim & Novoselov, 2007). Tales cambios pueden producirse alterando las dimensiones estructurales del Grafeno (Abergel et al., 2010; Kim & Kim, 2008; Nakada et al., 1996; Zhang et al., 2008). Idealmente, unos pocos dispositivos electrónicos con un grosor de átomos de Carbono podrían hacer que tales dispositivos sean casi invisibles, ya que una sola hoja de grafeno es aproximadamente un 97.7% transparente a la luz blanca y representa un nuevo medio para transmitir información (Nair et al., 2008).

Antes del Grafeno, hubo una extensa investigación sobre las preparaciones y propiedades del óxido de grafito y más tarde del óxido de grafeno (OG) (Dreyer, Park, et al., 2010; Hofmann & König, 1937; Hummers & Offeman, 1958; Marcano et al., 2010). La diferencia obvia entre el grafeno y OG es la adición de átomos de oxígeno unidos al andamio de carbono como se muestra en la Figura 2.2. Como resultado, el Grafeno es de naturaleza hidrofóbica mientras que OG es hidrofílico, es decir, fácilmente dispersable en agua. Además, el OG contiene dominios aromáticos (sp^2) y alifáticos (sp^3), lo que amplía aún más los tipos de interacciones que pueden ocurrir con la superficie (Georgakilas et al., 2016).

Figura 2.2 Oxidación de la hoja de grafeno para formar óxido de grafeno



Fuente: (Georgakilas et al., 2016)

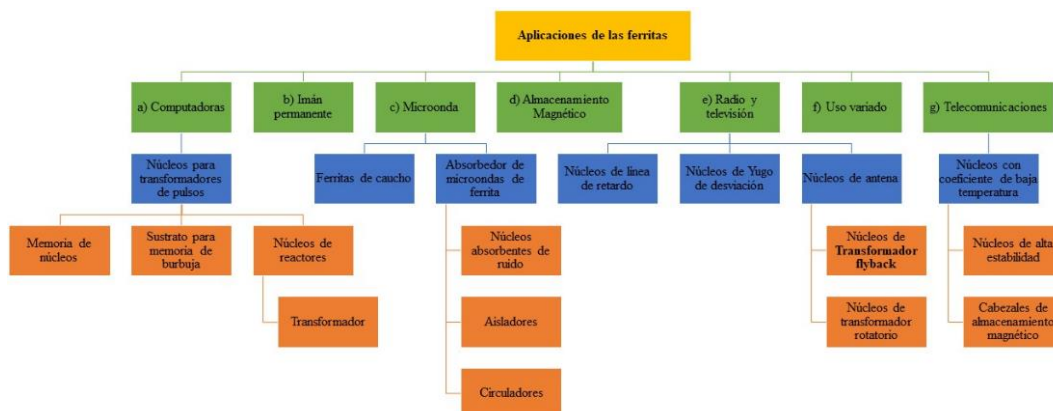
El OG se reduce fácilmente a OG reducido con altos rendimientos; sin embargo, la calidad de los Grafenos producidos no es adecuada para aplicaciones electrónicas o refuerzo mecánico de polímeros debido a defectos estructurales creados durante la síntesis de OG. Aun así, esta es una ruta preferible para el manejo a gran escala de materiales grafenicos con propiedades de superficie adaptadas mediante funcionalización. Tanto el Grafeno como el OG descritos anteriormente juegan un papel central en la ciencia de los materiales gracias a sus características estructurales y morfológicas únicas, así como excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. Algunas aplicaciones de nicho incluyen bajo costo, área grande, electrónica flexible y/o ligera, pantallas o e-paper (papel electrónico), compuestos poliméricos, catalizadores, materiales relacionados con la energía, sensores y bioderivados (Georgakilas et al., 2016).

En la mayoría de los casos, la funcionalización es la mejor manera de lograr el mejor rendimiento del Grafeno y del OG. En este sentido, la literatura es enorme para las aplicaciones crecientes del Grafeno y OG modificadas a través de interacciones no covalentes y enlaces covalentes. Generalmente, la funcionalización covalente compromete la estructura sp^2 de las redes de Grafeno, lo que resulta en defectos y pérdida de las propiedades electrónicas. Por el contrario, se prefiere en gran medida la funcionalización no covalente, ya que no altera la estructura y las propiedades electrónicas del Grafeno mientras que simultáneamente introduce nuevos grupos químicos en la superficie. Los ejemplos comunes de funcionalización no covalente incluyen polímero wrapping, interacciones $\pi-\pi$, complejo aceptante-donante de electrón, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. En todos los casos, la funcionalización no covalente conduce a una mayor dispersabilidad, biocompatibilidad, reactividad, capacidad de unión o propiedades de detección (Georgakilas et al., 2016).

El Grafeno se ha funcionalizado con nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos metálicos, puntos cuánticos, etc. De hecho, el grafeno prístino ha sido catalogado como el sustrato ideal para la dispersión de las nanopartículas debido a su enorme superficie activa. Metales novedosos como Pt, Au, Ag, Rh, Pd y sus aleaciones se han dispersado en grafeno para formar nanocompuestos de grafeno/nanopartículas. Los nanocompuestos basados en grafeno y las nanopartículas de óxidos metálicos como SnO_2 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , TiO_2 exhibieron un rendimiento capacitivo superior para las baterías de iones de litio (Sahoo & Nayak, 2019).

El óxido de interés en este trabajo de investigación son las ferritas, estas son materiales cerámicos homogéneos compuestos por varios óxidos mixtos de hierro divalente (Fe^{2+}) y trivalente (Fe^{3+}) como la magnetita (Fe_3O_4) (Kaur & Kaur, 2016). Recientemente, las ferritas se han investigado intensamente debido a que son materiales aislantes de muy alta resistividad eléctrica, baja corriente de Foucault, alta permeabilidad magnética, permitividad moderada y bajas pérdidas dieléctricas (Gore et al., 2017; Pawar et al., 2017). Son los únicos materiales que muestran esta amplia gama de propiedades y, por lo tanto, son adecuados para varias aplicaciones en innumerables campos (ver Figura 2.3), por ejemplo, se encuentra en núcleos de transformadores, chips de memoria, telecomunicaciones, automóvil, etc. (Bharathi et al., 2012).

Figura 2.3 Gráfico que muestra las aplicaciones de ferritas



Fuente: (Jadhav et al., 2020)

Las ferritas se clasifican de acuerdo con dos criterios principales, es decir, está la estructura cristalina (Tabla 2.1) y las propiedades magnéticas. Las ferritas tipo espinela, se derivan del mineral espinela (MgAl_2O_4 o $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), que cristaliza en el sistema cúbico (Aza et al., 2004). Esta estructura cristalina fue determinada por primera vez por Bragg (1915) y por Nishikawa (1915). De manera análoga a la espinela mineral, la espinela magnética tiene la fórmula general $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ o MeFe_2O_4 donde Me es el ion metálico divalente (Brabers, 1995).

Tabla 2.1 Clasificación de ferritas sobre la base de la estructura cristalina

Tipo	Proporción molar	Representación
Espinela	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1\text{MeO}$	MeO es un óxido de metal de transición divalente.
Hexaferrita	$6 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1\text{MeO}$	MeO es un óxido de metal divalente del grupo IIA, por ejemplo, BaO, CaO, SrO.
Granate	$5 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{Me}_2\text{O}_3$	Me_2O_3 es un óxido de metal de tierras raras.
Ortoferrita	AFeO_3	A es uno o más elementos de tierras raras

Fuente: (Gore & Jadhav, 2020)

Los métodos de modelado molecular se utilizan con frecuencia para investigar diversas características moleculares, como propiedades estructurales, dinámicas, geométricas y termodinámicas de un gran número de estructuras. Estos métodos computacionales se utilizan actualmente para modelar el comportamiento molecular para estudiar características físicas, químicas y biológicas en varias ramas y aplicaciones de la ciencia (Al-Bagawi et al., 2020).

Debido a la importancia del grafeno funcionalizado, el presente trabajo está dedicado a estudiar y modelar la funcionalización de óxidos de hierro derivados de la estructura de la Ferrita en láminas de Grafeno prístino y Óxido de Grafeno utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) de primeros principios.

2.2 Metodología

2.2.1 Detalles del Cálculo

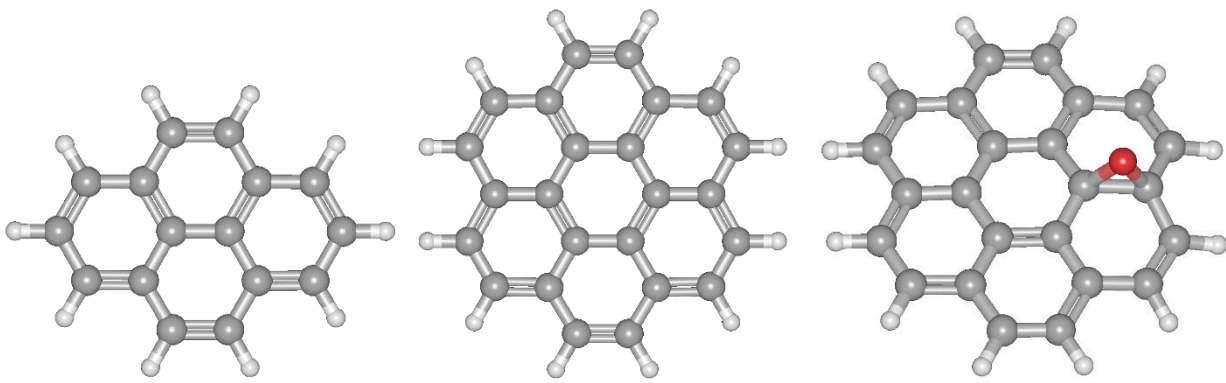
Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de química cuántica ORCA 4.2.1 el cual presenta prácticamente todos los métodos modernos de estructura electrónica (teoría funcional de densidad, perturbación de muchos cuerpos y teorías de clústeres acoplados, y métodos multireferenciales y semiempíricos) y la interfaz gráfica de usuario gratuita Gabedit 2.5.0, la cual ofrece preprocesamiento y posprocesamiento (Allouche, 2011; Neese, 2012).

Se realizaron cálculos para estudiar la energía de estado fundamental y la geometría más estable de cada sistema estudiado mediante el nivel de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) de primeros principios con el funcional híbrido PBE0 (Burke, 2012) y el conjunto de bases 6-31G (Hehre et al., 1972).

2.2.2 Construcción de las estructuras moleculares

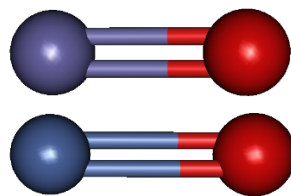
La Figura 2.4 muestra las estructuras optimizadas de dos láminas de Grafeno prístino de diferente tamaño y una lámina de Grafeno de siete anillos bencénicos funcionalizada con un átomo de oxígeno para simular el Óxido de Grafeno (OG). El grafeno se construye como una hoja 2D compuesta por átomos de Carbono unidos entre sí con enlaces simples y dobles alternativamente. También se consideran átomos de hidrogeno ligados a los nodos libres, como un agregado de anillos de benceno, sin los cuales no se tendría un equilibrio en los enlaces de valencia (Pereyda & Riera, 2018). La figura 2.5 muestra las estructuras optimizadas de óxido de hierro (FeO) y óxido de níquel (NiO).

Figura 2.4 Láminas de Grafeno prístino de cuatro (izquierda) y siete (en medio) anillos bencénicos; Óxido de Grafeno (derecha)



Fuente: Elaboración propia

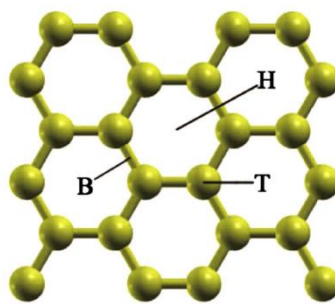
Figura 2.5 Estructuras simplificadas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 ; FeO (arriba) y NiO (abajo)



Fuente: Elaboración propia

Estos óxidos se agregaron sobre la superficie de las estructuras de Grafeno en posición paralela y se consideró la unión del metal de transición con la lámina de Grafeno en tres sitios de alta simetría: sitio hueco (H) en el centro de un hexágono, sitio bridge o puente (B) en el punto medio de un enlace de carbono-carbono y el sitio top o superior (T) directamente por encima de un átomo de carbono (ver Figura 2.6).

Figura 2.6 Sitios favorecidos: hueco (H), bridge o puente (B) y top o superior (T)



Fuente: (Hu et al., 2010)

2.3 Resultados

2.3.1 Cálculos de energía

La energía total calculada de las estructuras de Grafeno prístino optimizadas de cuatro y siete anillos bencénicos es aproximadamente de -16.6528 y -25.0516 keV, respectivamente. La energía para el óxido de Grafeno con siete anillos bencénicos corresponde a -27.1070 keV. El NiO y FeO tienen un nivel de estabilidad más bajo que las estructuras de Grafeno, estas energías son equivalentes a -43.0703 y -36.4156 keV.

La estabilidad es uno de los parámetros físicos más importantes que se debe tener en cuenta cuando se trata de estructuras teóricamente a escala molecular. La energía total es la cantidad física que se refiere al nivel de estabilidad donde cuanto menor es la energía de la estructura, mayor es su estabilidad (Al-Bagawi et al., 2020).

En la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de interés para cada sistema, tales como el tamaño de la lámina (cantidad de anillos bencénicos), el sitio favorecido del metal de transición, la formación de enlace, la energía total de estado fundamental y la distancia del Carbono del Grafeno más cercano al metal de transición.

Tabla 2.2 Parámetros calculados

Sistema	Tamaño	Sitio	Enlace	Energía Total (keV)	Enlace Metal-C (Å)
Grafeno prístino–NiO	4	H	No	-59.8037	2.86
	4	H	Si	-59.8042	2.031
Grafeno prístino–NiO	7	H	Si	-68.1178	2.5
	7	H	No	-68.1418	2.8599
Grafeno prístino–FeO	7	T	Si	-61.4692	1.9786
	7	H	Si	-61.4691	2.0561
Óxido de Grafeno–NiO	7	T	Si	-70.1669	1.9365
	7	H	No	-70.1629	2.8034
Óxido de Grafeno–FeO	7	T	Si	-63.5145	2.1419
Ferrita-Grafeno prístino	4	-	No	-98.2665	2.9
Ferrita-Grafeno prístino	7	-	No	-106.5855	2.9005

Fuente: Elaboración propia

2.3.1.1 Sistemas con Grafeno prístino

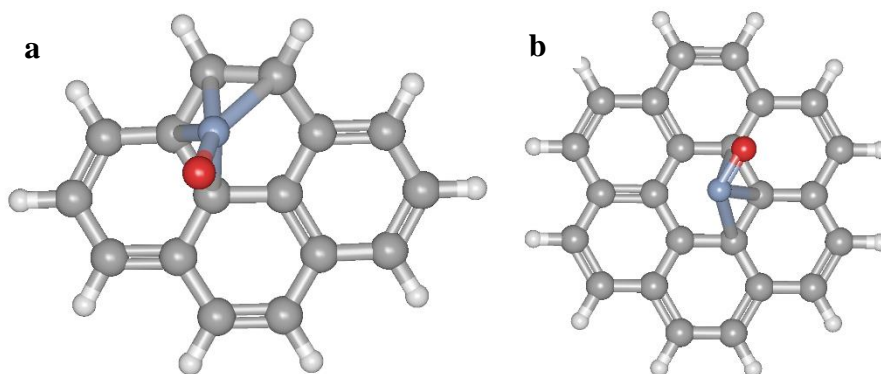
En este sistema se observó la interacción de los óxidos metálicos con las láminas de Grafeno en referencia a la distancia y los sitios de unión del metal al Grafeno.

En la Figura 2.7a y b, se puede observar que el NiO formó enlace con el Grafeno en el sitio H. A partir de la optimización computacional se observó que a partir de una distancia de 2.6 Å, este óxido metálico comienza a acercarse a la superficie del Grafeno hasta alcanzar la energía de estabilización. En la estructura de cuatro anillos (Figura 2.7a) el NiO formó enlaces cerca de los carbonos unidos a los átomos de hidrogeno, esto causó una ligera deformación en el Grafeno. En la estructura de siete anillos (Figura 2.7b) el NiO se acercó al centro de la lámina y al estar alejado de los bordes los enlaces formados no generaron deformación en la lámina del Grafeno. También se observó que la distancia de enlace fue mayor.

En la Figura 3.8a y b, se puede observar la interacción intermolecular del NiO con las dos láminas de Grafeno y que el sitio favorecido del Ni es el sitio H. Durante los cálculos se observó que a partir de una distancia mayor de aproximadamente 2.8 Å el sistema se estabiliza.

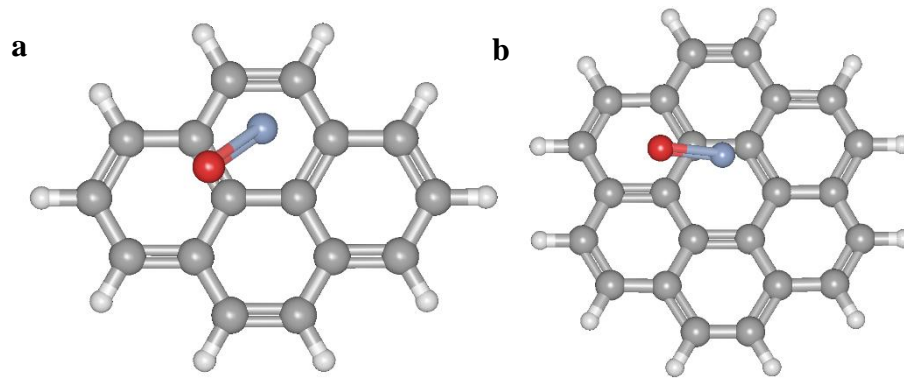
Los cálculos mostraron que los sistemas con enlace tuvieron energías de estabilidad casi idénticas que los sistemas con interacciones intermoleculares.

Figura 2.7 Enlace de NiO en Grafeno prístino. a) Grafeno prístino cuatro anillos–NiO; b) Grafeno prístino siete anillos–NiO



Fuente: Elaboración propia

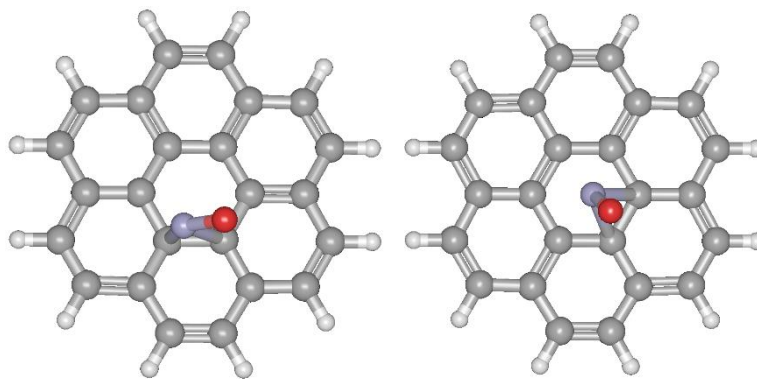
Figura 2.8 Interacción del NiO en Grafeno prístino; a) Grafeno prístino cuatro anillos–NiO; b) Grafeno prístino siete anillos–NiO



Fuente: Elaboración propia

En el sistema Grafeno-FeO, se obtuvieron estructuras donde el FeO formó enlaces con el Grafeno, pero con diferentes sitios de unión (Figura 2.9). La energía total de cada sistema es prácticamente la misma y la distancia entre el Fe y el carbono más cercano es de aproximadamente 2 Å.

Figura 2.9 Estructuras de Grafeno prístino con FeO



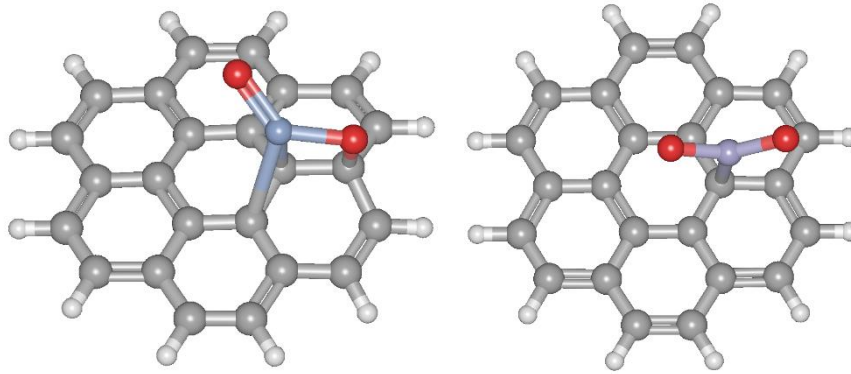
Fuente: Elaboración propia

2.3.1.2 Sistemas con Óxido de Grafeno

En estos sistemas los óxidos metálicos se agregaron en posición paralela sobre la superficie de la lámina de OG de siete anillos (ver estructura en la parte derecha de la Figura 2.10) a una distancia inicial al carbono más cercano de 2.6 Å y al átomo del oxígeno de la lámina del OG de 2.5 Å, para observar su interacción intermolecular. Los cálculos mostraron que los metales se unieron en el sitio T y también formaron un enlace con el oxígeno del OG, esto puede observarse en la Figura 3.4. En el sistema OG–FeO estudiado el átomo de oxígeno del OG se separó de la lámina de Grafeno para unirse al átomo de hierro.

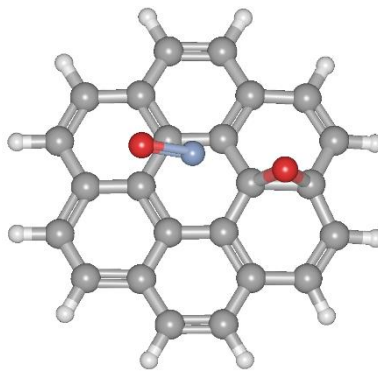
También se presentan los resultados del sistema OG-NiO al colocar el NiO en posición diagonal a la lámina de OG y a una distancia inicial al carbono más cercano de 2.9 Å y a una distancia al átomo de oxígeno del OG mayor a 2.5 Å. En este nuevo sistema OG-NiO se alcanzó su energía de estabilidad optimizada a una distancia aproximada de 2.8034 Å. A esta distancia el metal se posicionó sobre el sitio de unión H y no se formó el enlace entre el NiO y el oxígeno del OG (Figura 2.11) como en el sistema OG-NiO anterior.

Figura 2.10 Estructuras de Óxido de Grafeno con NiO (izquierda) y FeO (derecha)



Fuente: Elaboración propia

Figura 2.11 Interacción de NiO en Óxido de Grafeno



Fuente: Elaboración propia

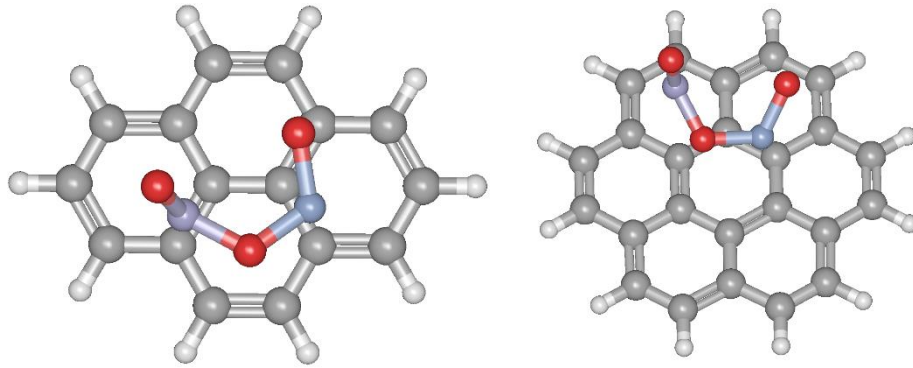
2.3.1.3 Sistemas Ferrita de Níquel – Grafeno prístino

En este sistema se estudió la interacción de la ferrita de níquel (NiFe_2O_4) simplificada sobre la superficie del Grafeno prístino de cuatro y siete anillos (Figura 2-12). En base a las simulaciones optimizadas previas, donde el NiO interactúa con el Grafeno y el OG a través de interacciones intermoleculares, se optimizó el sistema NiFeO_3 -Grafeno Prístino partiendo de una distancia inicial entre el carbono más cercano del Grafeno al níquel de 2.9 Å. En este estudio solo se determinó la energía total de estado fundamental y antes de obtener la energía total se restringió la molécula de NiFe_2O_4 simplificada (NiFeO_3), inmovilizando los átomos durante la optimización, para que el cálculo computacional de funcionales de la densidad no cambiara la geometría de la estructura de NiFeO_3 agregada a la lámina de Grafeno.

La estructura de NiFeO_3 se estabilizó en la lámina de cuatro anillos con una energía de -98.2665 keV y la distancia de interacción del Ni con el carbono más cercano fue de aproximadamente 2.9 Å muy cercana a la distancia propuesta. En la lámina de siete anillos la energía de estabilización con la estructura de NiFeO_3 corresponde a -106.5855 keV y la distancia de interacción del Ni con el carbono más cercano fue de aproximadamente 2.9005 Å.

Estos sistemas mostraron las mayores energías de estabilización, en comparación con los sistemas previos.

Figura 2.12 Estructura de NiFe₂O₄ simplificada sobre Grafeno prístino



Fuente: Elaboración propia

2.4 Conclusiones y recomendaciones

La unión del Grafeno con las estructuras de los óxidos metálicos FeO, NiO y NiFe₂O₄ simplificada (NiFeO₃) dieron como resultado estructuras con mayor estabilidad al obtener sus energías optimizadas a través de cálculos computacionales utilizando la teoría de funcionales de la densidad, concluyendo que la interacción de estos óxidos metálicos con las láminas de grafeno estudiadas provoca que sean más estables.

En la mayoría de los sistemas el sitio más favorable para los óxidos metálicos resultó ser el sitio hueco (H) en el centro de un anillo bencénico de las láminas de Grafeno estudiadas.

También, para los sistemas de estos óxidos metálicos FeO y NiO con el óxido de grafeno (OG) FeO-OG y NiO-OG se obtuvieron las geometrías y energías optimizadas más estables.

Finalmente, es muy importante tener en cuenta las características del equipo de cómputo a emplear en estos cálculos, ya que, al incrementar el tamaño de las estructuras de las láminas de grafeno y óxidos metálicos, mayor será el coste computacional; por lo tanto, si el equipo no es suficientemente potente se recomienda reducir el tamaño de las estructuras a estudiar.

2.5 Referencias

- Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., & Chakraborty, T. (2010). Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261–482. <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>
- Al-Bagawi, A. H., Bayoumy, A. M., & Ibrahim, M. A. (2020). Molecular modeling analyses for graphene functionalized with Fe₃O₄ and NiO. *Heliyon*, 6(7), e04456. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04456>
- Allouche, A.-R. (2011). Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32(1), 174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc.21600>
- Aza, A. H., Pena, P., & Aza, S. (2004). Ternary System Al₂O₃-MgO-CaO: I, Primary Phase Field of Crystallization of Spinel in the Subsystem MgAl₂O₄-CaAl₄O₇-CaO-MgO. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(8), 2193–2203. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02062.x>
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Bharathi, K. K., Vemuri, R. S., Noor-A-Alam, M., & Ramana, C. V. (2012). Effect of annealing on the microstructure of NiFe_{1.925}Dy_{0.075}O₄ thin films. *Thin Solid Films*, 520(6), 1794–1798. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.08.086>

- Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., & Hofmann, U. (1962). Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, *17*(3), 150–153. <https://doi.org/10.1515/znb-1962-0302>
- Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., & Hofmann, U. (1962). Das Adsorptionsverhalten Sehr Dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *316*(3–4), 119–127. <https://doi.org/10.1002/zaac.19623160303>
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, *146*(9–10), 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- Brabers, V. A. M. (1995). *Chapter 3 Progress in spinel ferrite research* (pp. 189–324). [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(05\)80032-0](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(05)80032-0)
- Bragg, W. H. (1915). The Structure of Magnetite and the Spinel. *Nature*, *95*(2386), 561–561. <https://doi.org/10.1038/095561a0>
- Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, *136*(15), 150901. <https://doi.org/10.1063/1.4704546>
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, *81*(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, *39*(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., & Bielawski, C. W. (2010). From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. *Angewandte Chemie International Edition*, *49*(49), 9336–9344. <https://doi.org/10.1002/anie.201003024>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, *6*(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, *116*(9), 5464–5519. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
- Gore, S. K., & Jadhav, S. S. (2020). Chapter 1 - Basics of ferrites. In R. S. Mane & V. V. Jadhav (Eds.), *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices* (pp. 1–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00001-8>
- Gore, S. K., Jadhav, S. S., Tumberphale, U. B., Shaikh, S. M., Naushad, M., & Mane, R. S. (2017). Cation distribution, magnetic properties and cubic-perovskite phase transition in bismuth-doped nickel ferrite. *Solid State Sciences*, *74*, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.10.009>
- Grima, J. N., Winczewski, S., Mizzi, L., Grech, M. C., Cauchi, R., Gatt, R., Attard, D., Wojciechowski, K. W., & Rybicki, J. (2015). Tailoring Graphene to Achieve Negative Poisson's Ratio Properties. *Advanced Materials*, *27*(8), 1455–1459. <https://doi.org/10.1002/adma.201404106>
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, *56*(5), 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
- Hofmann, U., & Frenzel, A. (1934). Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. *Kolloid-Zeitschrift*, *68*(2), 149–151. <https://doi.org/10.1007/BF01451376>

- Hofmann, U., & König, E. (1937). Untersuchungen über Graphitoxyd. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 234(4), 311–336. <https://doi.org/10.1002/zaac.19372340405>
- Hu, L., Hu, X., Wu, X., Du, C., Dai, Y., & Deng, J. (2010). Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene. *Physica B: Condensed Matter*, 405(16), 3337–3341. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.001>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Jadhav, V. V., Shirsat, S. D., Tumberphale, U. B., & Mane, R. S. (2020). Properties of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices* (pp. 35–50). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00003-1>
- Kaur, M., & Kaur, N. (2016). *Ferrites: Synthesis and Applications for Environmental Remediation* (pp. 113–136). <https://doi.org/10.1021/bk-2016-1238.ch004>
- Kim, W. Y., & Kim, K. S. (2008). Prediction of very large values of magnetoresistance in a graphene nanoribbon device. *Nature Nanotechnology*, 3(7), 408–412. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.163>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., & Geim, A. K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881), 1308–1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (1996). Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24), 17954–17961. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17954>
- Neese, F. (2012). The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, 2(1), 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- Neto, A. C., Guinea, F., & Peres, N. M. (2006). Drawing conclusions from graphene. *Physics World*, 19(11), 33–37. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/19/11/34>
- Nishikawa, S. (1915). Structure of Some Crystals of Spinel Group. *Proceedings of the Tokyo Mathemico-Physical Society. 2nd Series*, 8(7), 199-209_1. https://doi.org/10.11429/ptmps1907.8.7_199
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

- Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim, P., & Geim, A. K. (2007). Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 315(5817), 1379–1379. <https://doi.org/10.1126/science.1137201>
- Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry* (3rd ed.). Cornell University Press.
- Pawar, R. A., Desai, S. S., Patange, S. M., Jadhav, S. S., & Jadhav, K. M. (2017). Inter-atomic bonding and dielectric polarization in Gd³⁺ incorporated Co-Zn ferrite nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 510, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.01.011>
- Pereyda Pierre, C., & Riera Aroche, R. (2018). *Mejoras en las interacciones de grafeno con metales y monosacárido* [Universidad de Sonora]. <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/handle/unison/1017>
- Sahoo, S., & Nayak, G. C. (2019). *Present Status and Prospect of Graphene Research* (pp. 1–29). https://doi.org/10.1007/978-3-030-30207-8_1
- Wallace, P. R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- Zhang, Z. Z., Chang, K., & Peeters, F. M. (2008). Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Physical Review B*, 77(23), 235411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235411>
- .