



УДК 539.2:530.145
ББК 30.6

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ АТОМОВ БОРА ¹

Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова

В данной работе были исследованы основные электронно-энергетические характеристики однослойных борных нанотрубок двух типов: (n, n) и $(n, 0)$; а также их адсорбционные характеристики.

Получены профили потенциальных энергий процессов адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности борной нанотрубки, определены энергии и состояния адсорбции.

Исследован процесс протонной проводимости борных нанотрубок. Все расчеты выполнялись методами ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера и методом молекулярного кластера в рамках расчетной схемы MNDO.

Ключевые слова: борные нанотрубки, гидрогенизация, оксидирование, фторирование, хлорирование, протонная проводимость

Введение

Изучением бора и его соединений в настоящее время занимаются многие ученые и десятки научных лабораторий [12–14]. Стало известно, что атомы бора способны к образованию не только ионных, но и ковалентных связей, что они могут соединяться между собой в цепочки, каркасы, сетки и т. д. Много работ посвящено теоретическим расчетам тубулярных форм бора. Борные нанотрубки были предсказаны еще в 1997 г. [6], но лишь недавно теоретические расчеты получили свои подтверждения в эксперименте: ученым удалось вырастить однослойные борные нанотрубки [12]. Однако природа и свойства борных тубуленов до сих пор мало изучены. Именно поэтому теоретические квантово-химические исследования борных нанотрубок, выполняемые с целью выявления их основных физико-химических характеристик и свойств, актуальны.

1. О возможности создания борных нанотрубок

Одним из вариантов структурного развития бора можно предположить образование его стабильной квазипланарной формы, аналогичной структуре графита [6]. Это так называемый гексагональный бор. Он представляет собой одномерную плоскую структуру, состоящую из набора гексагональных циклов, где ближайшим окружением каждого атома В являются три атома бора. Химические связи определены сильными ковалентными взаимодействиями, обусловленными *sp*-гибридными орбиталями, аналогично графиту. Нами выполнены расчеты электронной структуры, энергетических и геометрических характеристик гексагонального бора методом ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) в рамках полуэмпирической схемы MNDO [8]. В результате оптимизированных расчетов были установлены длины связей между соседними атомами: они оказались равными 1,44 Е. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g для всех кластеров выявил металлическую природу квазипланарного бора: запрещенные щели ΔE_g в пределах ошибки практически нулевые.

По аналогии с углеродными нанотрубками можно предположить возможность образования борных нанотруб скручиванием гексагонального квазипланарного бора. Профессор факультета прикладной физики Йельского университета Сохраб Исмаил-Бейджи (Ismail-Beigi) считает, что ему удалось найти условия получения самой стабильной наноструктуры из бора [13]. Его теория основана на учете различий в химической связи соединений с двумя и тремя центрами. В связи с наличием трехцентровой связи в наноструктурах из бора преобладают формы треугольного и гексагонального типа. Исходя из этого, мы исследовали электронно-энергетические характеристики В-нанотруб, поверхность которых выполнена шестичленными борными циклами – гексагонами. Выполнены полуэмпирические квантово-химические исследования в рамках расчетной схемы MNDO.

Рассмотрены фрагменты однослойных В-трубок типа «arm-chair» (n, n), где $n = 4, 5, 6, 9, 11, 12$. В качестве геометрических моделей изучаемых тубуленов выбраны кластеры, содержащие n шестиатомных борных циклов по периметру трубки и два и более элементарных слоев вдоль ее оси. На рисунке 1 представлен кластер В-тубулена типа (6, 6). На выбранные расширенные элементарные ячейки (РЭЯ) накладывались циклические граничные условия вдоль оси трубок. Расчеты выполнялись методом ИВ-КЦК. Длины связи между соседними атомами бора полагались равными 1,44 Å для всех рассмотренных фрагментов нанотрубок. Установлено, что рассмотренные тубулярные конфигурации стабильны. Результаты расчетов основных характеристик борных (n, n)-тубуленов приведены в таблице 1. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g позволил сделать вывод, что все они являются узкощелевыми полупроводниками независимо от диаметра. Также вычислены энергии деформации $E_{\text{деф}}$ как разность энергий квазипланарной РЭЯ из атомов бора и РЭЯ соответствующей нанотрубки, полученной в результате скручивания гек-

сагонального бора. Установлено, что в пределах заданной точности энергия деформации уменьшается с увеличением диаметра борной (n, n)-нанотрубки. Анализ зарядового состояния тубуленов установил их устойчивую симметрию (заряды на атомах бора практически нулевые).

Также были изучены электронное строение и энергетические характеристики борных нанотрубок типа «zig-zag» ($n, 0$), $n = 4, 5, 6, 8, 12$. Основные результаты также представлены в таблице 1. В ($n, 0$)-тубуленах, в отличие от В-трубок (n, n)-типа, наблюдается эффект возрастания энергии деформации с увеличением числа n (и, соответственно, диаметра трубки). Это позволяет сделать вывод, что процесс образования «zig-zag»-нанотруб из плоской гексагональной структуры бора энергетически менее выгоден и менее вероятен.

2. Сорбционные свойства борных нанотруб

Сорбционные свойства тубулярных наноструктур уже давно привлекают внимание широкого круга исследователей. Особо выдающимися характеристиками обладают углеродные нанотрубки [2]. Изучению механизмов адсорбции атомов и молекул на их поверхности (внутренней и внешней) посвящен довольно обширный круг работ, в том числе труды [3; 4; 7; 10; 11]. Принципиальное значение имеет проблема гидрогенизации поверхностных структур. Это связано с перспективой использования их в качестве эффективного хранилища молекулярного водорода. К настоящему времени экспериментально получены углеродные нанотрубки, насыщенные водородом [2]. Однако поиск структур, обладающих развитой поверхностью и способностью эффективно адсорбировать различные газы (в том числе и водород), продолжается. Именно в этой связи исследование сорбционных характеристик борных нанотрубок является актуальным.

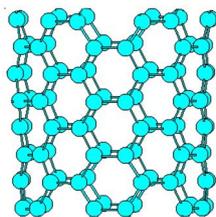


Рис. 1. Кластер борной нанотрубки типа (6, 6)

Таблица 1

Основные характеристики * борных нанотрубок (n, n)- и ($n, 0$)-типов

Тип тубулена	n	d	$E_{уд}$	E_g	$E_{деф}$
(n, n)	4	5,25	68,01	0,07	0,45
	5	6,90	67,91	0,04	0,35
	6	8,25	68,14	0,90	0,34
	9	12,42	68,97	0,02	0,31
	11	15,18	69,34	0,35	0,17
	12	16,56	69,33	0,22	0,16
$(n, 0)$	4	3,03	67,85	0,27	0,04
	5	3,99	67,80	0,00	0,07
	6	4,77	67,88	0,20	0,12
	8	6,35	67,92	0,01	0,11
	12	9,57	69,03	0,02	1,73

* n – число гексагонов по периметру трубки; d – диаметр тубулена, E ; $E_{уд}$ – удельная энергия, эВ; DE_g – ширина запрещенной зоны, эВ; $E_{деф}$ – энергия деформации, эВ.

В настоящее время во многих странах стали усиленно заниматься химией борводородов и их производных. Одной из причин такой активности стал интерес к этим веществам, проявленный военными ведомствами. Дальность и скорость полета летательных аппаратов (неважно, самолет это или ракета) во многом зависят от теплоты сгорания применяемого горючего. Энергетический «потолок» любого углеводородного топлива не превышает 10,5 тыс. ккал/кг, так как теплотворная способность самого углерода сравнительно невелика – 7 800 ккал/кг. Замена углерода более «калорийными» элементами позволяет получать топливо со значительно лучшими энергетическими характеристиками. Теплота сгорания бора (14 170 ккал/кг) почти вдвое больше, чем углерода. Реактивная авиация может выиграть от такой замены очень многое. Во-первых, при заданной дальности полета можно уменьшить габариты самолета, соответственно увеличив его скорость; во-вторых, можно повысить полезную нагрузку; и, в-третьих, сократить разбег при взлете. Именно поэтому одной из основных задач, решение которых представлено в настоящей работе, стало изучение механизма адсорбции водорода на поверхности борных нанотрубок.

Механизмы адсорбции легких атомов (H, O, F, Cl) на поверхности борной нанотрубки (6, 6)-типа

Исследована возможность присоединения атомов водорода, кислорода, фтора и

хлора к внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (6, 6). Расчеты проводились в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической схемы MNDO [9]. В качестве кластерной модели В-тубулена был выбран фрагмент РЭЯ, содержащий четыре слоя борных гексагонов вдоль продольной оси трубки. Границы кластера замыкались псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода. Длины связи В-В в тубулоне принимались равными 1,4 Е.

Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов (адатомов) относительно поверхности нанотрубки: I) над атомом бора, II) над центром связи В-В, III) над центром гексагона (рис. 2).

В первом случае адсорбирующиеся атомы (H, O, F, Cl) присоединялись к поверхностному атому В, находящемуся примерно в середине кластера борной нанотрубки, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Е) адсорбирующихся атомов к атому В поверхности вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси трубки и проходящего через атом бора, на котором происходит адсорбция. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии данных процессов. Анализ энергетических кривых установил, что

атомы адсорбируются на поверхности В-тубулена. Следует заметить, что наиболее активно происходит адсорбция атомов, сравнимых с атомом бора по числу электронов, а именно водорода, кислорода и фтора. Энергетические кривые для этих атомов качественно подобны, что проявляется наличием минимума на кривых (рис. 3), который иллюстрирует факт образования химической связи между атомами Н, О, F и атомом бора поверхности трубки, то есть является результатом перекрывания орбиталей атомов В и (Н, О, F) с обменом электронной плотностью между ними. При этом реализуется так называемая химическая адсорбция. Атом хлора также адсорбируется на поверхности, но в отличие от вышеперечисленных атомов хлор будет образовывать с борной нанотрубкой метастабильный адсорбционный комплекс, так как значение энергии адсорбции близко к нулю.

Аналогично моделировались процессы адсорбции для вариантов II и III ориентации адатомов над поверхностью В-тубулена. Адаомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи В-В, либо над центром В-гексагона. Оказалось, что для варианта II реализуется лишь адсорбция атомов водорода и кислорода. Для других же атомов адсорбция в таком положении оказалась невозможной.

Для варианта III возможна только адсорбция атома водорода, для остальных выбранных адатомов адсорбция над центром борного гексагона нанотрубки невозможна.

Оптимальные расстояния адсорбции ($R_{ад}$) и соответствующие им значения энергии адсорбции ($E_{ад}$), а также ширина запрещенной зоны и заряды на атомах для всех выбранных вариантов представлены в таблице 2.

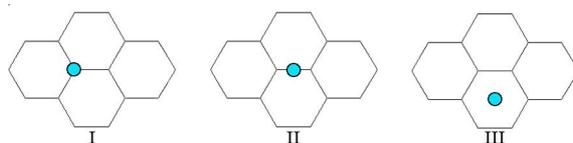


Рис. 2. Варианты ориентации адатомов относительно поверхности борного тубулена:

I – над атомом бора; II – над центром связи В-В;
III – над центром гексагона

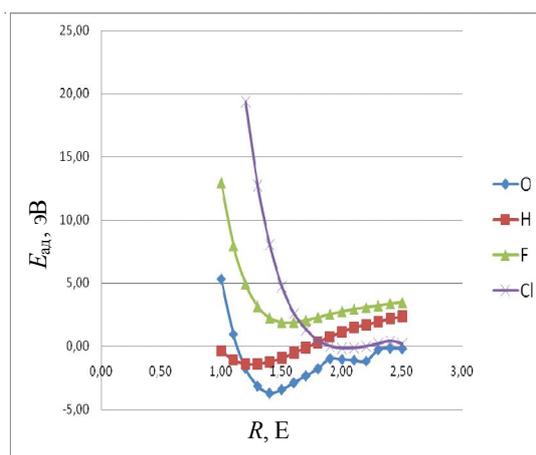


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов Н, О, F, Cl с поверхностью борной нанотрубки типа (6, 6); вариант I – над атомом бора

Основные электронно-энергетические характеристики * процесса адсорбции атомов Н, О, F, Cl на поверхности борной нанотрубки (I – над атомом бора, II – над центром связи В-В, III – над центром борного гексагона)

Адатомы	Характеристики	Варианты ориентации адатомов		
		I	II	III
Cl	$E_{ад}$	-0,02	–	–
	$R_{ад}$	2,0	–	–
	ΔE_g	1,5	–	–
H	$E_{ад}$	-1,43	-0,07	-1,74
	$R_{ад}$	1,20	2,1	2
	ΔE_g	1,20	1,3	1,5
O	$E_{ад}$	-3,70	-1,64	–
	$R_{ад}$	1,40	1,0	–
	ΔE_g	0,7	0,8	–
F	$E_{ад}$	1,86	–	–
	$R_{ад}$	1,60	–	–
	ΔE_g	1,3	–	–

* $E_{ад}$ – энергия адсорбции, эВ; $R_{ад}$ – расстояние адсорбции, Е; ΔE_g – ширина запрещенной зоны, эВ.

3. Исследование процесса протонной проводимости на поверхности однослойной борной нанотрубки типа (n, n)

Одним из приоритетных направлений развития современной физики и химии является разработка и изучение материалов, обладающих специальными электрическими свойствами, в частности, поиск твердых электролитов с протонной проводимостью [1; 5]. Перспективы их практического применения чрезвычайно интересны. Так, на основе подобных веществ созданы высокоэффективные топливные элементы, использующие реакцию окисления водорода, электролизеры водяного пара, высокочувствительные сенсоры на водород и некоторые другие газы и т. д. Все это предопределило широкое развитие работ в области поиска и исследования новых твердых протонпроводящих материалов.

Для исследования протонной проводимости на поверхности борных нанотрубок типа «arm-chair» выбраны тубулены типа (n, n), где n = 6, 8. Рассмотрены два варианта (механизма) миграции одиночного протона H⁺ вдоль поверхности нанотрубки между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы:

1) так называемый «прыжковый» механизм, когда протон H⁺ движется от одного

атома бора поверхности до другого над двумя следующими друг за другом гексагонами (рис. 4, путь I);

2) «эстафетный» механизм, когда протон H⁺ перемещается от одного атома бора до другого вдоль соединяющей их связи (рис. 4, путь II).

Кривые потенциальных энергий процессов миграции протона от одного атома бора до другого для трубки типа (6, 6) представлены на рисунке 5 с использованием метода координаты реакции. Расстояния между протоном H⁺ и поверхностью трубки в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами бора поверхности нанотрубки) были выбраны равными 1,2 Е, что соответствует оптимальному для данного расчетного метода расстоянию адсорбции атомарного водорода на поверхности тубулена для случая адсорбции над атомом бора. В качестве координаты реакции R выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей конечному стационарному состоянию частицы на поверхности трубки. Ион H⁺ двигался к конечной точке миграции путем пошагового приближения с изменением координаты реакции на величину $\Delta R = 0,1 \text{ Е}$.

Установлено, что во всех случаях на потенциальной кривой (рис. 5) имеется максимум, который отождествляется с энергией активации (E_a). Для трубки (6, 6) величина потенциального барьера, который необходимо пре-

одолеть протону H^+ при продольной поверхностной миграции по пути I, оказалась равной $E_a(I) = 0,77$ эВ, а для миграции по пути II $E_a(II) = 0,22$ эВ. Таким образом, можно утверждать, что процесс миграции H^+ по пути II более предпочтителен по сравнению с вариантом I ($\Delta E_a = 0,55$ эВ).

Аналогичные исследования выполнены для нанотрубки (8, 8). Анализ соответствующих кривых обнаружил зависимости, схожие со случаем трубки (6, 6), а именно наличие экстремальных энергетических зависимостей от расстояний на пути следования протона. При этом $E_a(I) = 0,35$ эВ, $E_a(II) = 0,34$ эВ. То есть, в отличие от трубки (6, 6), миграция протона равновероятна (с точки зрения преодоления энергетических барьеров) как для движения по пути I, так и для движения по пути II.

Следует отметить еще одну важную особенность, обращающую на себя внимание при анализе энергетических кривых, характеризующих процесс миграции протона вдоль поверхности выбранных борных тубуленов. Все кривые содержат минимумы на пути, которые располагаются в области середины связи В-В для

движения по «эстафетному» механизму, и в области середины двух последовательно расположенных связей В-В вдоль пути миграции протона по «прыжковому» механизму. Этот факт может быть объяснен доказанной во втором пункте статьи возможностью адсорбции атома водорода над серединой связи и центром борного гексагона (табл. 2). Очевидно, это и вызывает энергетическое возмущение, которое выражается в возникновении стабильного промежуточного состояния при миграции протона. Однако для трубок (8, 8) эти состояния энергетически более выгодны: $\Delta E_{II} = 0,18$ эВ для миграции по пути II, $\Delta E_{I(1)} = 0,46$ эВ для миграции по пути I (первый минимум) и $\Delta E_{I(2)} = 0,31$ эВ (второй минимум). Таким образом, можно предположить, что для миграции протона вдоль поверхности трубки (8, 8) требуется большее внешнее продольное воздействие, которое призвано преодолеть сопротивление поверхности движению H^+ из-за влияния адсорбционных центров. Следовательно, меньший диаметр нанотрубки обеспечивает лучшую продольную протонную проводимость системы.

Arm-Chair

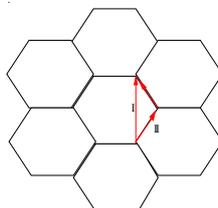


Рис. 4. Пути миграции протона по поверхности нанотрубок типа «arm-chair»; варианты I и II

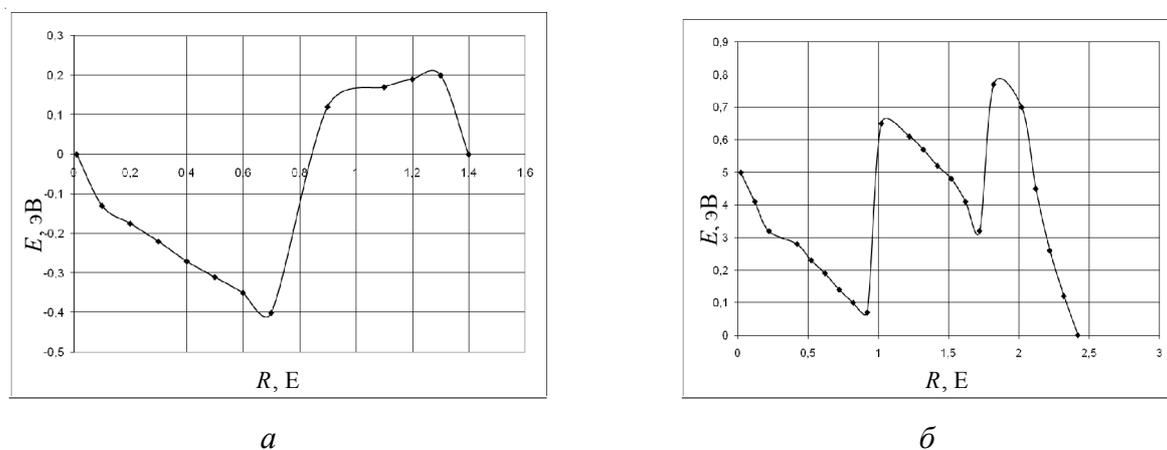


Рис. 5. Потенциальная энергия миграции протона по поверхности нанотрубки (6, 6):

a – путь II; *б* – путь I

Анализ зарядового распределения установил, что во время движения вдоль поверхности нанотрубки протон H^+ вызывает возмущение зарядовой плотности на атомах бора поверхности тубулена.

Заключение

Были исследованы две возможные структурные модификации бора: квазипланарная гексагональная и тубулярная – и доказана их стабильность. Установлено, что наиболее вероятной и устойчивой конфигурацией борных нанотрубок является их креслообразная («arm-chair») конфигурация. Анализ зонного строения В-тубуленов (n, n)-типа позволяет утверждать, что по характеру проводимости все они являются узкощелевыми полупроводниками независимо от диаметра.

Исследованы механизмы адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности борных нанотрубок для трех возможных вариантов их расположения над поверхностью: над атомом В, над центром связи В-В и над центром борного гексагона. Установлено, что атом водорода способен адсорбироваться на поверхности В-тубулена во всех рассмотренных положениях; при этом большей стабильностью обладает адсорбционный комплекс варианта I – когда атом H присоединяется к атому В поверхности. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g полученных гидридов борной нанотрубки не обнаружил изменения типа их проводимости по сравнению с проводимостью чисто борного тубулена.

Исследования механизмов адсорбции атома кислорода на поверхности В-нанотрубки обнаружили, что атом О способен адсорбироваться лишь в двух положениях: над атомом В и над центром связи В-В. Анализ проводящего состояния оксидированной борной нанотрубки обнаружил изменение типа проводимости в сторону металлизации по сравнению с полупроводящим состоянием чисто борного тубулена.

Установлено, что атом хлора способен адсорбироваться только над атомом бора поверхности нанотрубки. Тип проводимости получившегося хлорида борного тубулена не изменяется по сравнению с чисто борной на-

нотрубкой и сохраняет полупроводящий характер. Однако образующийся комплекс метастабилен.

Предложены и исследованы два механизма миграции протона H^+ по внешней поверхности однослойной борной нанотрубки типа (n, n): «эстафетный» и «прыжковый». Построены кривые потенциальной энергии процессов переноса H^+ , иллюстрирующие механизмы возможной протонной проводимости; определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости борных нанотрубок. Установлено, что более вероятным является «прыжковый» механизм переноса протона для трубки (6, 6) и равновероятны оба механизма для трубки (8, 8). Доказано, что меньший диаметр нанотрубки обеспечивает лучшую продольную протонную проводимость системы.

Таким образом, нанотрубки на основе бора могут быть отнесены к классу протонпроводящих материалов, что обеспечивает новые интересные перспективы их использования в электронной технике.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № ПЗ28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 294 с.
2. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
3. Запороцкова, И. В. Механизмы заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом / И. В. Запороцкова, Н. Г. Лебедев // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 5. – С. 91–96.
4. Запороцкова, И. В. Особенности сорбции легких атомов на поверхности однослойного углеродного тубулена / И. В. Запороцкова, А. О. Литинский, Л. А. Чернозатонский // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66. – С. 799–802.
5. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры

на их основе: строение и электронные свойства : [монография] / И. В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

6. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения / А. Л. Ивановский, Г. П. Швейкин. – Екатеринбург : Изд-во «Екатеринбург», 1997. – 400 с.

7. Лебедев, Н. Г. Исследование процессов оксидирования и фторирования однослойных углеродных нанотрубок в приближении MNDO / Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 464–466.

8. Литинский, А. О. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах / А. О. Литинский, Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, № 1. – С. 189.

9. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

10. Lebedev N.G. Single and regular hydrogenation and oxidation of carbon nanotubes: MNDO calculations / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotzkova, L. A. Chernozatonskii // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. – Vol. 96, № 2. – P. 149–154.

11. Lebedev, N. G. Fluorination of carbon nanotubes: quantum chemical investigation within MNDO approximation / N. G. Lebedev, I. V. Zaporotzkova, L. A. Chernozatonskii // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. – Vol. 96, № 2. – P. 142–148.

12. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / Dragos Ciuparu, Robert F. Klie, Yimei Zhu, Lisa Pfefferle // J. Phys. Chem. B 2004. – 108. – P. 3967–3969.

13. Tang, H. Novel Precursors for Boron Nanotubes: The Competition of Two-Center and Three-Center Bonding in Boron Sheets / H. Tang and S. Ismail-Beigi // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99. – P. 115501.

14. Xiaobao, Yang. Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability and electronic properties / Xiaobao Yang, Yi Ding, and Jun Ni // Phys. Rev. B 77, 041402(R). – 2008.

STRUCTURE, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BORON NANOTUBES

E.V. Perevalova, I.V. Zaporotzkova

Computational of pure single-wall boron nanotubes (n, n) and ($n, 0$) types have been carried out within the framework of the Ionic-Building Covalent Cyclic Cluster model and semiempirical quantum-chemical MNDO scheme. The basic electron-energy characteristics of boron nanotubes have been found.

The adsorption processes (hydrogenation, oxidation, fluorination, chlorination) of single-wall boron nanotube have been research and have been found the main electron-energy characteristics for these processes.

The two mechanisms of proton migration along the surface of a single-walled nanotube has been investigated namely «hopping» and «relay». Have found out, how diameter of tubulene influences to proton conductivity of system.

Key words: boron nanotubes, hydrogenation, oxidation, fluorination, chlorination, proton conductivity.