

Государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Волгоградский государственный университет»

На правах рукописи

Борознина Наталья Павловна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ  
СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант - д.т.н., профессор,  
Заслуженный деятель науки Кожитов Лев Васильевич

Волгоград – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1.Углеродные наноматериалы: строение и некоторые свойства.....</b>	<b>24</b>
1.1. Особенности строения углеродных наноматериалов.....	24
1.2. Химическая функционализация углеродных нанотрубок.....	28
1.3. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок: возможности применения.....	32
1.4. Сенсоры на основе углеродных нанотрубок.....	35
1.4.1. Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок.....	35
1.4.2. Биосенсоры с конфигурацией полевых транзисторов на основе углеродной нанотрубки.....	41
1.4.3. Фотосенсоры на основе углеродных нанотрубок.....	45
1.4.4. Датчики давления на основе углеродных нанотрубок.....	50
1.5. Некоторые выводы.....	53
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.....</b>	<b>55</b>
2.1. Полуэмпирические методы расчетных исследований.....	55
2.2. <i>Ab initio</i> методы.....	58
2.3. Теория функционала плотности.....	58
2.4. Модели нанотрубных систем, используемые в работе.....	64
2.4.1. Молекулярный кластер.....	64
2.4.2. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера.....	67
2.5. Некоторые выводы.....	68
<b>ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ.....</b>	<b>70</b>
3.1. Внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов.....	70
3.2. Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида $BC_3$ .....	82

3.2.1. Механизм адсорбции атомарного водорода на поверхности $BC_3$ нанотрубок.....	82
3.2.2. Исследование влияния структурного модифицирования УНТ замещающими атомами бора на процессы внутренней сорбции атома водорода в $BC_3$ -нанотрубках типа.....	90
3.2.3. Сорбция атомарного кислорода на поверхности $BC_3$ нанотрубки.....	95
3.2.4. Сорбция молекулярного кислорода на поверхности $BC_3$ нанотрубки...	97
3.2.5. Бороуглеродные $BC_3$ трубы, интеркалированные атомами металлов..	99
3.2.6. Механизмы поверхностного взаимодействия бороуглеродных $BC_3$ нанотруб с атомами металлов.....	103
3.3. Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида $BC$ .....	110
3.3.1. Механизм адсорбции атома кислорода на поверхности бороуглеродной $BC$ нанотрубки.....	110
3.3.2. Адсорбция атома хлора на поверхности $BC$ нанотрубки.....	115
3.3.3. Адсорбция атома фтора на поверхности $BC$ нанотрубки.....	116
3.4. Сорбционная активность нанотрубок из бора.....	118
3.4.1. Механизм адсорбции атома водорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки.....	119
3.4.2. Адсорбция атомарного водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурных борных нанотрубок.....	126
3.4.3. Адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора на поверхности триангулярных и альфа-структурных борных нанотрубок.....	134
3.4.4. Адсорбция молекулярного кислорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки.....	140
3.5. Сорбционная активность боронитридных нанотрубок.....	142
3.5.1. Сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора.....	142
3.5.2. Внутренняя сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении газофазных атомов.....	162
3.6. Некоторые выводы.....	166

<b>ГЛАВА 4. ГРАНИЧНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОТРУБОК КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ ЗОНДОВ.....</b>	<b>172</b>
4.1. Способы граничной модификации углеродных нанотрубок периодически расположенными функциональными группами и их влияние на процессы внедрения атомарного водорода в полость нанотруб.....	172
4.1.1. Внедрение водорода в полость немодифицированных углеродных нанотрубок.....	172
4.1.2. Исследование механизма внедрения водорода в полость гранично-модифицированных углеродных нанотрубок.....	176
4.2. Граничное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой.....	181
4.2.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной COOH группой.....	181
4.2.2. Взаимодействие гранично-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	184
4.2.3. Сенсорная чувствительность гранично-карбоксилированной УНТ в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	186
4.3. Граничное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой–NH <sub>2</sub> .....	188
4.3.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ аминогруппой–NH <sub>2</sub> .....	188
4.3.2. Взаимодействие гранично-модифицированной аминогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	190
4.3.3. Сенсорная чувствительность УНТ, гранично-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	192
4.4. Граничное модифицирование углеродной нанотрубки нитрогруппой...	195
4.4.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ нитрогруппой–NO <sub>2</sub> .....	195
4.4.2. Взаимодействие гранично-модифицированной нитрогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	197
4.4.3. Сенсорная чувствительность УНТ, гранично-модифицированной нитрогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	199

4.5. Механизм присоединения карбоксильной группы к границе борной нанотрубки для создания сенсорного устройства.....	203
4.6. Границно-модифицированные карбоксильной группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами.....	209
4.7. Сенсорные свойства границно-модифицированной карбоксильной группой боронитридной нанотрубки в отношении некоторых металлов....	215
4.8. Границно-модифицированные нитрильной CN-группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами.....	219
4.9. Некоторые выводы.....	226
<b>ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР .....</b>	<b>231</b>
5.1. Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой.....	231
5.1.1. Механизм процесса поверхностного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной группой.....	231
5.1.2. Взаимодействие поверхностно-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	234
5.1.3. Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной карбоксилированной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	238
5.2. Поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой NH <sub>2</sub> .....	243
5.2.1. Механизм поверхностного модифицирования УНТ аминогруппой...	243
5.2.2. Взаимодействие системы «УНТ + NH <sub>2</sub> » с щелочными металлами: механизм процесса.....	244
5.2.3. Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	247
5.3. О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотруб.....	250
5.3.1. Поверхностное модифицирование бороуглеродных нанотрубок карбоксильной группой: механизм процесса.....	251

5.3.2. Взаимодействия поверхностью-модифицированной карбоксильной группой $BC_3$ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	253
5.3.3. Сенсорная чувствительность $BC_3$ нанотрубки, поверхностью-модифицированной карбоксильной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	255
5.4. О возможности создания сенсоров на основе поверхностью-модифицированных боронитридных нанотрубок.....	259
5.5. Некоторые выводы.....	264
<b>ГЛАВА 6. ПОВЕРХНОСТНАЯ СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОТНОШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....</b>	<b>267</b>
6.1. Взаимодействие молекул спиртов с однослойными УНТ: механизм процессов.....	267
6.2. Сорбционная активность УНТ в отношении спиртов: эксперименты...	274
6.3. Особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок полимерами.....	280
6.3.1. Взаимодействие УНТ с полиэтиленом: механизм процесса.....	281
6.3.2. Взаимодействие УНТ с полипропиленом: механизм процесса.....	283
6.3.3. Взаимодействие УНТ с поливинилхлоридом: механизм процесса.....	284
6.3.4. Взаимодействия бутилметакрилата и метилметакрилата с УНТ: механизмы процессов.....	287
6.3.5. Экспериментальные исследования свойств наноматериала состава «Полиметилметакрилат + углеродные нанотрубки».....	293
6.4. Некоторые выводы.....	397
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>299</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>310</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>352</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых перспективных и активно развивающихся в последнее время направлений физики является область исследований полупроводниковых низкоразмерных электронных систем. Учет квантово-размерных эффектов приводит к качественной перестройке энергетического спектра систем и существенным образом сказывается на их свойствах. Развитие полупроводниковых технологий активизирует углубленное изучение новых явлений в полупроводниковых наноматериалах. Это необходимо для создания на их основе полупроводниковых устройств нового поколения. К таким устройствам относятся и приборы новой области электроники – так называемой наноэлектроники, оперирующей объектами нанометрового масштаба. В числе таких объектов выделяются одни из наиболее интересных и привлекательных по своим свойствам материалов – углеродные нанотрубки (УНТ) и структуры на их основе. Уникальные сорбционные, механические и проводящие характеристики, высокая подвижность носителей в структурах на основе УНТ приводят к уникальным физическим свойствам, которые используются в различных областях, в том числе, нанотехнологиях, приборахnano-, оптоэлектроники и плазмоники.

Следует сказать, что новейшие нанотехнологии, наряду с информационными и биотехнологиями, являются базисом научно-технической революции 21 века, сравнимым и даже превосходящим по своим масштабам с прогрессом в технике, вызванным научными открытиями 20 века. В последние годы нанотехнологии стали одной из наиболее значимых областей знаний. Они являются одной из наиболее перспективных ветвей высоких технологий и рассматриваются как системообразующий фактор экономики 21 века. Помимо того, что нанотехнологии стимулируют развитие новой системы методов, технических навыков и средств всей производственной деятельности, основанной на движении от отдельных

атомов и молекул к изделию, они также являются источником новых подходов к решению многих социальных проблем.

Основным элементом нанотехнологий являются наноматериалы, размеры которых лежат в пределах 1 – 100 нм [1-3], обладающие новыми уникальными свойствами и характеристиками. Как известно, с каждым свойством вещества связана характеристическая длина. При уменьшении размеров твердых тел до размеров, сопоставимых с этой длиной, лежащей в нанометровых пределах, свойства тел изменяются. Примером этого является изменение поведения частиц полупроводника размеров порядка длины волны электрона или дырки в зоне проводимости, что представляет основу так называемых квантовых точек, которые имеют нанометровые размеры в трех измерениях.

Основным объектом данной диссертационной работы являются квазиодномерные 1D наносистемы – нанотрубки и структуры на их основе. Углеродные нанотрубки (УНТ) – это своеобразные цилиндрические структуры диаметром от нескольких нанометров и длиной до нескольких микрометров, занимающие промежуточное положение между графитом и фуллеренами, но по многим свойствам принципиально отличающиеся от них. Поэтому нанотрубки нужно рассматривать как новый материал с необычными физико-химическими свойствами, применение которых может быть чрезвычайно широким [4-8]: как активные добавки в полимеры, панели дисплеев, газоразрядные трубы, аноды в литиевых батареях, материалы для хранения водорода, преобразование энергии, композиты (заполнители или покрытия), поглощающие и экранирующие электромагнитные излучения, нанозонды, сенсоры, датчики, суперконденсаторы и т.п. [9,10]. Уникальные механические, сорбционные, электрические и магнитные свойства нанотрубок обеспечивают прорыв в наноэлектронике и полупроводниковой технике.

Благодаря аномально высокой удельной поверхностью, в которой сосредоточена вся масса, нанотрубки проявляют чрезвычайно высокие сорбционные свойства и характеристики [7,11]. Обладая высокой чувствительностью электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, и величиной удельной поверхности, обеспечивающей такую сорбцию, углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания сверхчувствительных и миниатюрных сенсоров (химических и биологических) [12,13], принцип работы которых основан на изменении вольтамперных характеристик нанотрубки при сорбции молекул определенного сорта на поверхности трубок. Сенсоры на основе нанотрубок обладают высокой селективностью, быстрым откликом и большой скоростью восстановления.

В последние годы активно ведутся исследования по изучению возможностей модификации углеродных нанотрубок, приводящих к прогнозируемому изменению их свойств. Различные способы такого модификации и функционализации поверхности и границ тубуленов могут влиять, в числе прочего, и на сорбционную активность нанотрубок, делая их более чувствительными к присутствию различных веществ. То есть, расширяются возможности использования тубуленов в качестве элементов сенсорных наноустройств. Таким образом, разработка научных основ способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов, приводящих к выработке рекомендаций по их эффективному применению, является актуальной задачей, требующей решения для создания высокоэффективных сенсоров, позволяющих с высокой точностью определять присутствие и концентрации различных веществ. Именно эта проблема и решается в представленной диссертации. Эта работа соответствует Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента РФ В.В. Путина № 642 от 1 декабря 2016 г. В Указе отмечается, что в ближайшие десятилетия

«приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации станут направления, которые позволяют получить научные и научно-технические результаты и создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения России на внешнем рынке, и обеспечат, в числе прочих, переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта» (п. 20 а) Указа) [14].

Но углеродные нанотрубки – не единственный материал, обладающий тубулярной структурой. На сегодняшний день получены ряд нанотрубок, поверхность которых состоит не только из атомов углерода, но и из других атомов, например, атомы бора, азота, кремния и т.д. Например, борные нанотрубки [15-19], независимо от геометрии поверхности и диаметра, обладают свойствами полупроводников. Благодаря этой стабильности можно ожидать, что борные тубулярные наносистемы будут востребованы в качестве функциональных элементов нового поколения электронных устройств. Интересны и нанотрубки, состоящие из чередующихся атомов бора (B) и азота (N) – так называемые боронитридные (или бороазотные) нанотрубки, которые впервые получены в 1995 году [20]. Эти тубулены проявляют стабильные свойства широкозонных полупроводников [4]. Такое постоянство электронных свойств боронитридных нанотрубок является основным преимуществом их применения в наноэлектронике, так как может обеспечить создание элементов с точно воспроизводимыми характеристиками.

Одним из способов модификации углеродных нанотрубок является способ замещения атомов углерода на другие элементы. Среди них особенно привлекательными выглядят нанотрубки, полученные в 2004 году путем

замещения атомов углерода поверхности УНТ на атомы бора в потоке газа  $BCl_3$  [21]. Такие нанотрубки являются стабильными полупроводниками и, как показали исследования, проявляют лучшие сорбционные свойства по сравнению с чисто углеродными [22], что также делает их перспективными для использования, в том числе, и в качестве датчиков сенсорных устройств.

На протяжении всей истории развития физики, наряду с экспериментальными работами, широко велись теоретические исследованиями, позволяющие как интерпретировать и объяснять получаемые из эксперимента результаты, так и предсказать новые свойства веществ, новые эффекты в них и новые области применения. Поэтому и в настоящее время для получения новых глубоких представлений о структуре и свойствах твердых тел (к которым относятся и нанотрубки), для детального описания электронно-энергетического строения и различных процессов на них необходимо применять последовательные теоретические подходы и эффективные модели, которые дополняют физические методы исследования.

В данной диссертационной работе представлены результаты теоретических исследований способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов при их модифицировании и функционализации, выполненных с использованием современных квантово-химических неэмпирических и полуэмпирических расчетных методов - теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) и метода пренебрежения двухатомным перекрыванием MNDO (Modified Neglecting of Diatomic Overlap). Изучено влияние структурного модифицирования нанотрубок на сорбционную активность, выполненного путем присоединения к поверхности УНТ атомов водорода, щелочных, легких и переходных металлов, структурных единиц некоторых распространенных полимеров, путем частичного замещения атомов углерода поверхности нанотрубок на атомы бора. Исследовано граничное и поверхностное модифицирование нанотрубок различными функциональными группами как

способ создания высокоэффективных сенсорных зондов. Оценена поверхностная сорбционная активность УНТ в отношении молекул спиртов. Проведено исследование электронного и энергетического строения модифицированных нанотрубок, выполнена оценка зарядового состояния и подвижности носителей в них, что обеспечивает отклик сенсорных систем на присутствие атомов и молекул идентифицируемых веществ.

**Целью** диссертационной работы является разработка способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств на основе установления основных закономерностей влияния способов модификации и функционализации нанотрубок на особенности электронной структуры, энергетических характеристик наносистем при выполнении теоретических и экспериментальных исследований с использованием моделей молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров и неэмпирических и полуэмпирических расчетных схем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Выполнить моделирование процесса сорбции некоторых атомов металлов на внешней и внутренней поверхности однослойных углеродных нанотрубок и нанотрубок, поверхность которых структурно-модифицирована замещающими атомами бора, определить основные электронно-энергетические характеристики процессов и оценить сорбционную активность УНТ в отношении выбранных элементов.
2. Исследовать механизм адсорбции атомов газовой фазы на внешней и внутренней поверхности нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода на атомы бора с образованием бороуглеродной  $BC_3$  нанотубулярной структуры и бороуглеродной  $BC$  структуры, различающихся процентным соотношением

замещающих атомов бора и основных атомов углерода поверхности, для различных вариантов ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности, и оценить влияние атомов бора на сорбционную активность нанотрубок в отношении выбранных элементов.

3. Выполнить моделирование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности борных нанотрубок различных конфигураций (гексагональной, триангулярной и альфаструктуройированной), исследовать возможность миграции иона  $H^+$  по их поверхности и оценить влияние структурного упорядочения поверхности борных нанотрубок на эти процессы.
4. Исследовать механизмы адсорбции газофазных атомов на поверхности борных нанотрубок различных конфигураций (гексагональной, триангулярной и альфаструктуройированной) и оценить влияние структурного модифицирования борных нанотрубок на их сорбционную активность в отношении выбранных элементов.
5. Изучить механизмы внешней и внутренней сорбции некоторых газофазных атомов на поверхности боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота для различных способов ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности, и определить влияние атомов азота на сорбционную активность боронитридных тубуленов.
6. Выполнить моделирование и изучить влияние граничного модифицирования углеродных нанотрубок, выполненного атомами кислорода и некоторыми функциональными группами, на процессы внедрения атомарного и молекулярного кислорода в полость тубуленов.

7. Изучить механизмы граничного и поверхностного модифицирования углеродных и бороуглеродных нанотрубок функциональными гидроксильной, нитро- и аминогруппами и исследовать сенсорную активность таких систем в отношении атомов и ионов некоторых щелочных металлов.
8. Изучить механизм граничного и поверхностного модифицирования гексагональных борных и боронитридных нанотрубок некоторыми функциональными группой и исследовать сенсорную активность таких систем в отношении атомов и ионов некоторых щелочных металлов.
9. Изучить механизмы взаимодействия УНТ с молекулами некоторых спиртов и определить сорбционную активность нанотрубок путем выполнения экспериментальных исследований (методами ИК-спектроскопии, хроматографии, титриметрии) по очистке жидкостей от примесей тяжелых спиртов путем фильтрации через слой углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического пиролиза.
10. Изучить особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами путем моделирования процесса присоединении к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата), определить основные электронно-энергетические характеристики процесса и сорбционную активность УНТ в отношении выбранных полимеров, выполнить экспериментальные исследования проводящих свойств полученных наносистем.
11. На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований предложить способы эффективного управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов путем их

структурного, граничного и поверхностного модифицирования для создания сенсорных наноустройств.

## **Научная новизна.**

В диссертационной работе **впервые** были получены следующие научные результаты и новые физические знания:

1. Теоретически и экспериментально доказано, что возможно насыщение полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхностно-модифицированных замещающими атомами бора, атомами легких и переходных металлов за счет внутренней сорбционной активности тубулярных структур с образованием так называемых "квантовых нанопроводов", причем структурное модифицирование углеродной поверхности замещающими атомами бора незначительно влияет на сорбционную активность нанотрубок.

2. Выявлено, что модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с образованием тубулярных систем типа ВС3 и ВС, способствует усилению как внешней, так и внутренней сорбционной активности УНТ в отношении газофазных и металлических атомов (водорода, кислорода, хлора, фтора, атомов щелочных металлов), при этом замещающие атомы обеспечивают стабильность формы тубулена при сорбционных процессах. Такие нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов или присутствие газов в воздухе или иной газовой среде.

3. Доказано, что структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаление части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структурного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора. Теоретически предсказана возможность существования протонной проводимости в борных нанотрубках (гексагональных, триангулярных и альфаструктурных), осуществляющей по прыжковому или эстафетному механизму, при

образовании иона  $H^+$  в процессе адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок.

4. Изучена сорбционная активность боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модификации борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота, в отношении газофазных атомов и выявлены способы ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности нанотрубок, приводящие к образованию стабильных комплексов.

5. Исследовано влияние граничного модификации полубесконечных углеродных нанотрубок, выполненного атомарными кислородами (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), гидроксильными и аминными группами, на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость нанотруб и доказано, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути водорода при его движении в полость нанотрубки.

6. Доказана возможность граничного модификации нанотрубок (углеродных, бороуглеродных, боронитридных) функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами для создания высокочувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы с граничной модификацией, которые могут вступать в качестве остряя кантиливера атомно-силового микроскопа. Установлено, что модификация приводит к чувствительности наносистемы в отношении щелочных металлов, причем сорбционное взаимодействие гранично-модифицированной нанотрубки и выбранных металлов осуществляется за счет малых сил Ван-дер-Ваальса, обеспечивающих возможность многократного использования сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки, в то

время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулены) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

7. Предложен механизм граничного модифицирования карбоксильной группой гексагональных борных и боронитридных нанотрубок, обладающих полупроводниковыми свойствами, независящими от их типов, диаметров и хиральности, что выгодно отличает их от углеродных нанотрубок, чьи проводящие характеристики зависят от этих параметров, и доказано, что гранично-модифицированные борные тубулены могут быть использованы в качестве фрагмента сенсорного устройства, обладающего чувствительностью в отношении щелочных металлов, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

8. Предложены и изучены механизмы поверхностного модифицирования однослойных углеродных и бороуглеродных нанотрубок карбоксильной и аминной группами, позволяющие создать полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы, носителем заряда в которых выступает электрон, поставляемый присоединенной функциональной группой, обладающие высокой чувствительностью к атомам и ионам щелочных металлов.

9. Теоретически предсказана возможность создания сенсорного зонда на основе боронитридных нанотрубок, поверхность которых модифицирована функциональными аминогруппой, цианогруппой, карбоксильной, гидроксильной группами и группой ацилхлоридов.

10. Теоретически и экспериментально доказана высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов, что может быть использовано при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию органических молекул.

11. Предложены и изучены способы и механизмы структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их

мономерами путем моделирования процесса присоединения к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата), позволяющие утверждать, что подобные способы насыщения поверхности УНТ полимерами за счет реализации адсорбционного механизма приводят к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

12. Путем теоретического и экспериментального анализа электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» доказано, что модификация диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового композиционного материала, обладающего полупроводящими свойствами.

**Достоверность полученных** результатов и выводов обеспечивается выбором адекватных физических моделей, соблюдением пределов применимости используемых подходов и приближений, применением современных и апробированных методов компьютерного моделирования, непротиворечивостью выводов исследования основным физическим закономерностям, а также совпадением ряда полученных расчетных результатов с экспериментальными результатами, в том числе, ранее опубликованными в отечественной и зарубежной печати.

**Научно-практическая значимость работы** заключается в расширении и уточнении существующих знаний о свойствах нанотрубок, являющихся полупроводниковыми системами для наноэлектроники, а именно, в разработке способов управления сорбционной активностью нанотубулярных структур для создания, в числе прочего, сенсорных устройств, высокочувствительных к наличию различных соединений или отдельных атомов, ионов или молекул, позволяющих выполнять идентификацию веществ или диагностику, в том числе медицинского

характера для определения заболеваний человека по анализу выдыхаемого воздуха. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для объяснения экспериментальных данных и для выбора направления экспериментальных исследований при учете теоретических предсказаний.

Результаты исследований используются в учебном процессе в Волгоградском государственном университете при чтении специальных курсов по направлению 280000 – Нанотехнологии и наноматериалы (280301 – Нанотехнологии и микросистемная техника, 280302 – Наноинженерия, 280402 – Наноинженерия), а также по направлению аспирантуры 030601 – Физика и астрономия, профиль 010407 – Физика конденсированного состояния.

Совокупность полученных результатов, научная и практическая значимость диссертации, новизна положений, развитых в работе, позволяют утверждать, что проведенные исследования можно классифицировать как крупное научное достижение в области физики полупроводников, развивающее новое научное направление по созданию новых устройств наноэлектроники и полупроводниковой техники на основе модифицированных нанотубулярных структур.

### **ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:**

1. Одним из способов управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок является структурное модифицирование их поверхности замещающими атомами бора, приводящее к созданию нанотубулярных систем типа ВСЗ и ВС взаимного упорядочения атомов бора и углерода поверхности, причем такое модифицирование способствует усилинию как внешней, так и внутренней сорбционной активности нанотрубок в отношении газофазных и металлических атомов (водорода, кислорода, хлора, фтора, атомов щелочных металлов) и обеспечивает стабильность формы тубулена при сорбционных процессах. Такие нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение

сверхмалого количества металлов или присутствие газов в воздухе или иной газовой среде.

2. Структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки путем добавления атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаления части атомов В из центров триангулярных борных нанотрубок с образованием альфа-структурированного вида поверхности повышает ее сорбционную активность в отношении атомов газовой фазы, а доказанный факт образования иона  $H^+$  при адсорбции атома водорода свидетельствует о возможности существования протонной проводимости в борных нанотрубках (гексагональных, триангулярных и альфаструктурированных), осуществляющей по прыжковому или эстафетному механизму.

3. Модифицирование борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора поверхности на атомы азота обеспечивает создание стабильных комплексов, сорбционно активных в отношении газофазных атомов.

4. Границное модифицирование углеродных, борных, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок атомарными кислородами (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), гидроксильными, карбоксильными, аминными и нитрогруппами может обеспечить создание высокочувствительных химически активных зондов многоразового использования, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы, которые могут вступать в качестве острия кантиливера атомно-силового микроскопа, пригодных для обнаружения и идентификации атомов и ионов щелочных металлов, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

5. Эффективным способом управления сорбционной активностью нанотрубок является их поверхностная модификация функциональными

карбоксильной и аминной группами, позволяющие создать полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы, носителем заряда в которых выступает электрон, поставляемый присоединенной функциональной группой, обладающие высокой чувствительностью к атомам и ионам щелочных металлов.

6. Высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов может быть использована при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию органических молекул.

7. Структурное модифицирование углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полибутилметакрилат, полиметилметакрилат) приводит к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных полупроводящих систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы **121** работа, в том числе **37** статей в журналах (отечественных и зарубежных), рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, из них **22** статьи в журналах, включенных в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science, **1** монография, **3** учебных пособия.

**Личный вклад автора.** Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично. Автору принадлежит постановка задач в большинстве работ. Отдельные результаты исследования обсуждались с другими соавторами статей.

## **АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.**

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 43 всероссийских и международных конференциях, которые проводились в

Российской Федерации (Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Белгород, Волгоград, Саратов, Курск, Астрахань, Ярополец), Италии (Рим, Фраскати, Пиза), Франции (Париж, Марсель), Чехии (Прага), Беларуси (Минск), Казахстане (Алматы, Усть-Каменогорск), Испании (Барселона), были опубликованы в сборниках трудов и материалов конференций (см. по списку литературы).

Материалы работы включены в отчет по следующим проектам и грантам:

Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009 – 2011), проект «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» (2012-2013); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант ВолГУ (2012), Государственный научный грант Волгоградской области «Исследование строения и свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов» (2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств наноструктур» (2012-2014), Государственная работа Министерства науки и образования «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект «Исследование строения и физико-химических свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе полимерных наносистем» (№ 252,

2014 – 2016 гг.), грант Российского фонда фундаментальных исследований "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик ГСМ путем введения углеродных нанотрубок" (№ НК 15-48-02314, 2015-2016 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 "Наноустройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения" (2017-2018).

Соискатель являлся победителем Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2011-2012 гг., победителем конкурса ВолГУ на получение пакета социальной поддержки молодых ученых (2013 г.).

Соискатель являлся руководителем Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-8945.2016.8 "Модифицированные нанотубулярные системы как элементы наноустройств, в том числе сенсорных приборов." (2016-2017), Победителем конкурса на получение стипендии Президента РФ молодым ученым (2019-2020 г.).

**Спеальность, которой соответствует диссертация.**  
Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

## ГЛАВА 1

### НАНОТУБУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

В данной главе представлен обзор современного состояния исследований, посвященных вопросам изучения структуры и сорбционных свойств нанотубулярных материалов (или нанотрубок). Рассматриваются вопросы создания сенсорных устройств на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и изучения механизмов их работы. Обсуждается возможность применения зондов сенсорных устройств на основе УНТ для идентификации широкого ряда веществ, в том числе газов, биомолекул и металлов.

#### 1.1 Особенности строения углеродных наноматериалов

Нанотехнология, позволяющая манипулировать материалами размерами в одну миллиардную метра, произвела революцию в области материаловедения, предоставляя доступ к материалам с чрезвычайно малыми масштабами и беспрецедентными свойствами. Материалы с наноразмерной структурой зачастую имеют отличные оптические, теплопроводные, механические, химические или электронные свойства по сравнению с их объемными аналогами [23]. Наноматериалы подразделяются на наночастицы, нанотрубки (нанопроволоки) и нанопластины (наноленты) в соответствии с их размерностью [24,25], которые, в свою очередь, делятся на неорганические или органические в соответствии с их химическим составом. Развитие нанотехнологий и связанные с ними методы исследования и получения привели к увеличению интереса к наноматериалам [26,27]. Молекулярный состав, размер, структуру и химию поверхности наноматериалов можно точно контролировать, чтобы адаптировать их свойства для создания конкретных устройств или же применения в

различных областях; на основе этой управляемой функциональности наноматериалы имеют много потенциальных коммерческих применений.

Например, наноматериалы могут представлять собой основу для создания многофункциональных текстильных материалов, которые проявляют супергидрофобную, олеофобную, термохромную, фотохромную и антимикробную активность, в то же время обеспечивая приемлемый комфорт для пользователей [28,29]; многокомпонентные наноматериалы с иерархической наноструктурой привели к прорывам в конструировании высокопроизводительных электродов и переносных электрохимических устройств - накопителей энергии [30]. Также большой интерес представляют гибридные наноматериалы с быстрым фотохромным откликом и превосходной фотостабильностью, которые способствуют сбору и использованию солнечной энергии [31].

Углерод известен в виде отдельных твердотельных аллотропов с разнообразными структурами и свойствами, например, таких как графит, имеющий тип связи  $sp^2$ , и алмаз с типом связи  $sp^3$ . За прошедшие десятилетия были разработаны новые углеродные наноматериалы, полностью состоящие из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, в размерностях, начиная от нульмерных (0D) фуллеренов, одномерных (1D) углеродных нанотрубок (УНТ), двумерных (2D) графена (как показано на рис. 1.1) [32-35].

Наноматериалы на основе углерода имеют множество применений. Например, их можно использовать в костной инженерии [36]. Эти уникальные материалы обеспечивают биосовместимость, механическую стабильность и финансовую доступность. Они показали примечательную способность влиять на создание ткани, пролиферацию клеток и остеогенное дифференцирование. В своей основе каркасы являются подложкой для роста, пролиферации, регенерации, адгезии и процессов дифференцирования костных стволовых клеток, играющих ключевую роль в инженерии костных

тканей. Наиболее предпочтительной является каркас, обеспечивающий микросреду для костных клеток, схожую с костями в человеческом теле. Применение разнообразных углеродных наноматериалов, таких как оксицированный графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, углеродные точки, наноалмазы и их производные в качестве каркасных материалов для инженерии костных тканей, рассмотрено в работе [36]. Существенные стимулирующие эффекты, низкая цитотоксичность, эффективная доставка питательных веществ в микросреду, удобно функционализируемые структуры для облегчения взаимодействия между клетками, улучшения процесса роста клеток – основные достоинства использования углеродных наноматериалов для изготовления каркасов в инженерии костных тканей [36].

Материалы на основе графена могут быть использованы в электронике, в качестве энергетических хранилищ, при катализе и адсорбировании газов, их хранении, разделении и обнаружении, чему способствует пористость протяженной поверхности в совокупности с функциональностью и небольшой массой этих стабильных материалов. Подобные особенности структуры могут быть достигнуты благодаря точному контролю и планированию процесса и условий синтеза [37].

Как правило, атомная структуры и межфазные взаимодействия углеродных наноматериалов с материалами в других фазах оказывают важное влияние на их свойства. Поэтому дизайн и функционализация углеродных наноматериалов с точки зрения наноразмерных структур стали популярными направлениями для изучения их как материалов, обладающих желаемыми свойствами для применения в каких-либо конкретных отраслях техники.

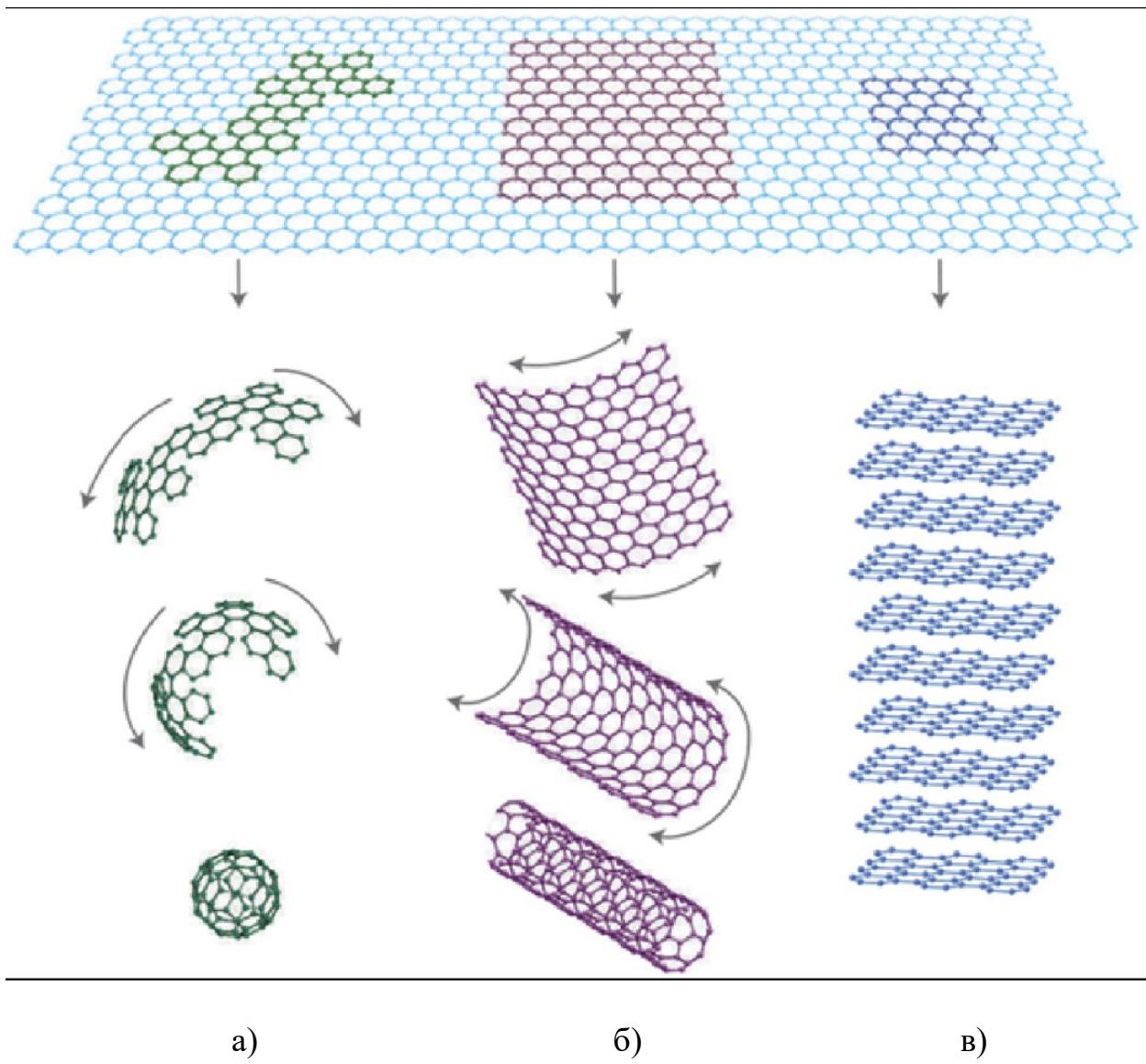


Рис. 1.1 Молекулярная структура трех типов углеродных наноматериалов: а) фуллерены, б) нанотрубки, в) графен.

Функционализированные углеродные наноматериалы проявляют различные физические и химические свойства, в том числе химическую стабильность, хорошую теплопроводность, уникальные механические свойства, высокую электропроводность и улучшенные оптические свойства, и, следовательно, привлекают большое внимание с тех пор, как о них впервые сообщили. Из-за таких уникальных свойств функционализированные углеродные наноматериалы имеют необычайно

высокий потенциал для применения в таких отраслях, как накопление энергии, биология и медицина, улучшение окружающей среды [38-41].

Исследовательская группа под руководством И.И. Фенга (Y.Y. Feng) за последние годы сделала многое для синтеза структурно однородных образцов углеродных наноматериалов и их крупномасштабного изготовления для коммерческого использования [42-48]. Доказано, что функционализированные углеродные наноматериалы с определенной структурой, оптимизированной аффинностью и растворимостью могут соответствовать большинству требований для солнечной энергетики [49], для создания фотопереключателей [50], теплопроводных систем [51], литиевых батарей [52] и суперконденсаторов [53] и обеспечивать их использование в различных условиях. В результате химической модификации или структурного регулирования углеродных наноматериалов, а также интеграции их с другими материалами, такими, как полимеры или неорганические частицы, могут быть получены углеродные наноматериалы с различными функциональными возможностями и различными структурами, эффективно расширяя их дальнейшее применение в широком спектре областей. Используя эти стратегии и регулируя свойства, можно получить стабильные структуры с превосходной теплопроводностью. Модификация поверхности функциональными группами или гетероатомами для высокоэффективного ионного/электронного транспорта помогает создавать многомерные иерархические гибридные проводящие структуры с активной интеграцией неорганических частиц для улучшенного накопления энергии. Также благодаря подобным модификациям может быть достигнута оптимизация перестраиваемых оптических свойств [54-58].

## **1.2 Химическая функционализация углеродных нанотрубок**

Все УНТ принято разделять на два вида – ахиральные и хиральные. Хиральные тубулены имеют винтовую симметрию и характеризуются двумя целыми числами ( $n, m$ ), ахиральные – цилиндрическую и разделяются на два

типа: в первом из них, обозначаемом  $(n, 0)$ , два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра, а во-втором, обозначаемом  $(n, n)$ , два ребра каждого гексагона перпендикулярны оси цилиндра. По внешнему виду поперечного среза нанотрубки  $(n, 0)$  называют нанотрубками типа «зигзаг» («zig-zag»), а нанотрубки  $(n, n)$  – нанотрубками типа «кресло» («arm-chair»).

Индексы хиральности  $(m, n)$  однозначным образом определяют ее структуру. В терминах индексов диаметр тубулена записывается следующим образом:

$$d_t = \sqrt{3} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi ,$$

где  $a_{c-c}$  – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости (1,421 Å в графите),

Нанотрубки с разными значениями  $(n, m)$  обладают различными электрическими свойствами. Все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию. Это значит, что в нанотрубках три из четырех валентных электронов каждого электрона образуют  $sp^2$ -гибридные орбитали и локализованные  $\sigma$ -связи C-C, а четвертый участвует в образовании делокализованной  $\pi$ -системы. Эти  $\pi$ -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они участвуют в переносе заряда в системе. Металлическая проводимость будет появляться, если занятые  $\pi$ -состояния не отделены энергетической щелью от вакантных  $\pi$ -состояний. В противном случае нанотрубка будет полупроводником. Расчеты, выполненные еще в 1992 году, показали, что металлическим типом проводимости обладают те нанотрубки, для которых разность  $(n - m)$  кратна трем, т.е. треть нанотрубок. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками [59]. Позднее эти теоретические предсказания получили экспериментальные подтверждения [60].

Углеродные наноматериалы и, в особенности, углеродные нанотрубки, широко используются в качестве базовых матриц или в качестве

функциональных добавок в различных областях применения благодаря их универсальной структуре. Углеродные нанотрубки могут быть химически функционализированы с использованием различных атомов, таких как азот и фтор, функциональных групп, таких как гидроксильные и карбоксильные группы, а также полимеров [61,62]. Такое разнообразие химической функционализации для модификации УНТ оказывает очень сильное влияние на накопление ими солнечной энергии, фотоответ, тепловыделение, накопление электрохимической энергии и др. [63].

Поскольку углеродные нанотрубки имеют сильный ароматический характер, они обладают способностью сильно агрегировать и образовывать плотные конгломерации благодаря взаимодействиям Ван-дер-Ваальса, что делает их полностью нерастворимыми в большинстве растворителей в их неизмененном состоянии. Химическая функционализация УНТ может улучшить их растворимость в большинстве растворителей и позволить создавать новые гибридные композиты, потенциально подходящие для изменения свойств многих материалов. Большую часть химической функционализации можно разделить на два типа: (1) ковалентное связывание функциональных групп или молекул на сопряженных боковых стенках или дефектных группах, которые присутствуют на УНТ в результате химических реакций и (2) адсорбции различных функциональных молекул или функциональных групп на различных частях УНТ через нековалентные молекулярные взаимодействия [64].

Ковалентное введение функциональных групп путем частичного сложения присоединения к двойным связям С-С вызывает превращение некоторых из  $sp^2$ -гибридизированных углеродных связей в  $sp^3$ -связь. Этот процесс активно способствует образованию УНТ, у которых боковые поверхности из-за ненулевой кривизны обладают большей реактивностью, чем 2D плоская структура графеновых листов. Окисление и другие модификации также могут быть успешно использованы для прямого

введения функциональных групп в ковалентную гексагональную углеродную решетку УНТ. Несколько примеров общих реакций химической функционализации нанотрубок обобщены на рис. 1.2.

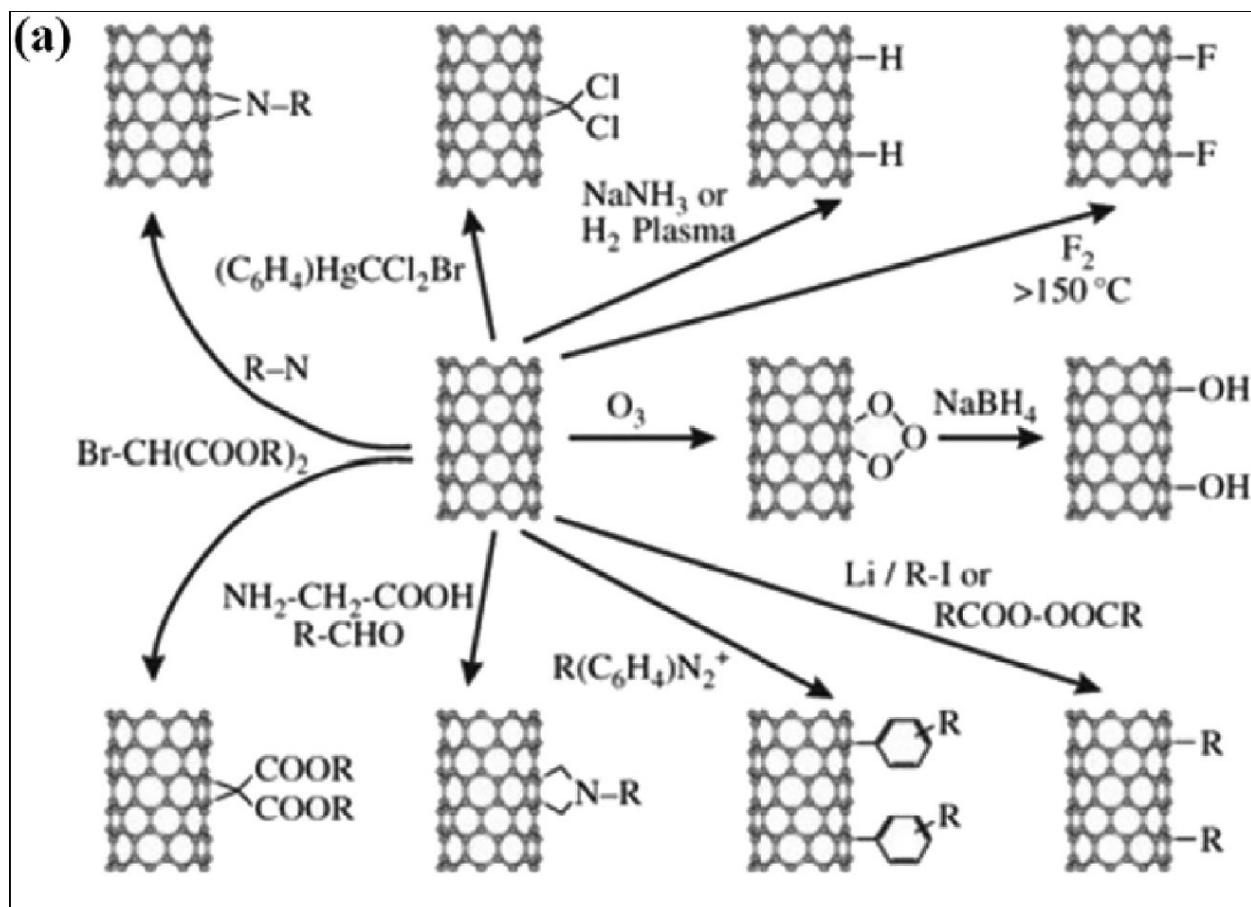


Рис. 1.2 Примеры химических функционализирующих реакций на боковой поверхности УНТ.

Эти и другие методы химической функционализации могут обеспечить создание УНТ с требуемыми молекулярными структурами и свойствами. Химическая функционализация также одновременно снижает вандерваальсовое взаимодействие между нанотрубками из-за увеличения электростатического отталкивания, и, следовательно, предотвращает их агрегацию [65-71].

### **1.3 Сорбционные свойства углеродных нанотрубок: возможности применения**

Углеродные нанотрубки обладают чрезвычайно высокой сорбционной способностью, что обусловлено особенностью строения их поверхности [72]. Помимо возможности функционализации УНТ ее сорбционные свойства могут также быть применимы для решения многих других проблем.

Проблема загрязнения окружающей среды носит глобальных характер, поэтому систематическое уничтожение токсичных загрязнителей стало преобладающим вопросом с биологической и экологической точек зрения. Именно поэтому адсорбционное удаление опасных компонентов из сточных вод является одной из наиболее захватывающих стратегий для технологий очистки. Поскольку углеродные нанотрубки являются перспективными адсорбентами различных стабильных органических соединений благодаря их уникальным свойствам, то для получения максимального удаления загрязняющих веществ необходимо понимать механизмы взаимодействия сорбента и сорбата. В обзоре [73] обобщается недавняя литература по адсорбционному удалению ароматических углеводородных загрязнителей из сточных вод с использованием УНТ. Рассматривается влияние различных факторов, таких как места сорбции УНТ, физических свойства нанотрубок, свойства фонового раствора и поверхностной химии УНТ, на адсорбцию ароматических углеводородов и механизмы взаимодействия, такие как гидрофобное взаимодействие, электростатическое взаимодействие, дисперсионные/отталкивающие взаимодействия.

В работе [74] сообщается, что УНТ очень эффективны в качестве адсорбентов для удаления тяжелых металлов из доступных водных ресурсов, которые представляют собой особую проблему из-за их высокой токсичности. В [74] освещены современные методы удаления тяжелых

металлов из воды с использованием методики адсорбции, показано, что наиболее эффективным является использование функционализированных УНТ с глубокими эвтектическими растворителями (DES) в качестве адсорбента.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были использованы для адсорбции кофеина и диклофенака, которые являются типичными антропогенными маркерами загрязнения сточных вод поверхностными водами [75].

Также сорбционные свойства углеродных нанотрубок нашли свое применение для создания системы хранения водорода, которое было изучено в [76]. Для сравнения эффективности была изучена адсорбция различных структурных типов углеродного наноматериала, а именно, активированного угля (SAC-02), многостенных углеродных нанотруб и графеновых листов, которые имели удельную поверхность около  $1916\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $155\text{ м}^2/\text{г}$  и  $221\text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Данное исследование показало, что графеновый лист обладает более высоким потенциалом для хранения водорода, хотя он и является мезопористым адсорбентом.

Используя расчеты теории функционала плотности с поправкой на дисперсию (DFT-D3), в работе [77] изучена адсорбция водорода на одностенные углеродные (ОУНТ) и бор-углерод-азотные нанотрубки (БУАН). Значения энергии адсорбции водорода ( $E_{ad}$ ), соответствующие адсорбции на наружных стенках выбранных наноструктур, были рассчитаны в диапазоне от -0,78 до -0,81 и от -0,92 до -0,97 ккал/моль, соответственно. Энергии адсорбции внутри нанотрубок составили -4,03 ккал/моль для ОУНТ и -3,86 ккал/моль для БУАН. Анализ с пониженным градиентом плотности и модель с независимым градиентом продемонстрировал доминирующие нековалентные взаимодействия во всех случаях. Увеличение степени покрытия поверхности водородом в случае обоих типов нанотрубок не приводит к достаточному снижению энергии адсорбции. Электронные

свойства ОУНТ не зависят от адсорбции водорода, в то время как БУАН более чувствительны к добавлению  $H_2$ , хотя изменения довольно незначительны. Тем не менее, результаты показывают, что бор-углерод-азотные нанотрубки предпочтительнее для хранения водорода, чем аналоги из чистого углерода.

В работе [78] была рассмотрена адсорбция асфальтена на поверхности наночастиц, что является чрезвычайно актуальным исследованием для нефтяной промышленности. На практике было доказано, что углеродные наноструктуры могут применяться в качестве адсорбента для удаления асфальтенов из сырой нефти. В исследовании [78] углеродные нанотрубки были использованы для адсорбции трех различных асфальтенов из растворов толуола. УНТ были синтезированы методом химического осаждения из паровой фазы с использованием установки типа CVD. Синтезированные УНТ были идентифицированы с помощью сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FEMS) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Асфальтены также были проанализированы методами дифракции рентгеновских лучей (XRD) и элементного анализа. Кроме того, были предложены изотермы и кинетика адсорбции асфальтенов. Адсорбция асфальтена была быстрой и заняла всего 1 час. Результаты показали, что эффективность адсорбции зависит от молекулярной структуры асфальтенов. Увеличение ароматической природы асфальтенов увеличивает их самоассоциацию и взаимодействие между асфальтенами и УНТ, что, в свою очередь, увеличивает адсорбцию асфальтенов. Термодинамические параметры указывают на то, что адсорбция асфальтенов на УНТ является экзотермической и спонтанной. Согласно результатам, УНТ показали высокую сорбционную способность и могут рассматриваться как подходящий материал для удаления асфальтенов из сырой нефти.

В [79] было проведено исследование адсорбции одного из видов органических загрязнителей веществ на поверхности углеродных

нанотрубок. Однако, адсорбция органических загрязнителей на диспергированных УНТ изучается довольно редко и может быть полезным исключительно для понимания их поведения и рисков в отношении окружающей среды. В работе [79] проводится обсуждение влияния структуры диспергирующего агента (дубильной кислоты, додецилбензолсульфоната натрия и галловой кислоты) на адсорбционные характеристики типичного органического загрязнителя на дисперсных УНТ. Результаты этого исследования показали, что при низких концентрациях диспергирующего агента дубильной кислоты адсорбция может быть более активной, чем адсорбция при агентах додецилбензолсульфоната натрия и галловой кислоты, из-за большего стерического коэффициента. Это исследование подчеркивает ключевую роль структуры диспергирующего агента в адсорбции органических загрязнителей на УНТ.

## **1.4 Сенсоры на основе углеродных нанотрубок**

Как уже отмечалось, уникальная сорбционная активность углеродных нанотрубок привлекала внимание исследователей своей возможностью создания различных сенсорных устройств, в которых одним из основных компонентов, а именно, датчиков (или зондов) могут являться УНТ. В настоящее время опубликовано довольно много экспериментальных и теоретических работ, в которых представлены результаты изучения различных аспектов, связанных с изготовлением, применением таких сенсоров. Остановимся на обсуждении некоторых из них.

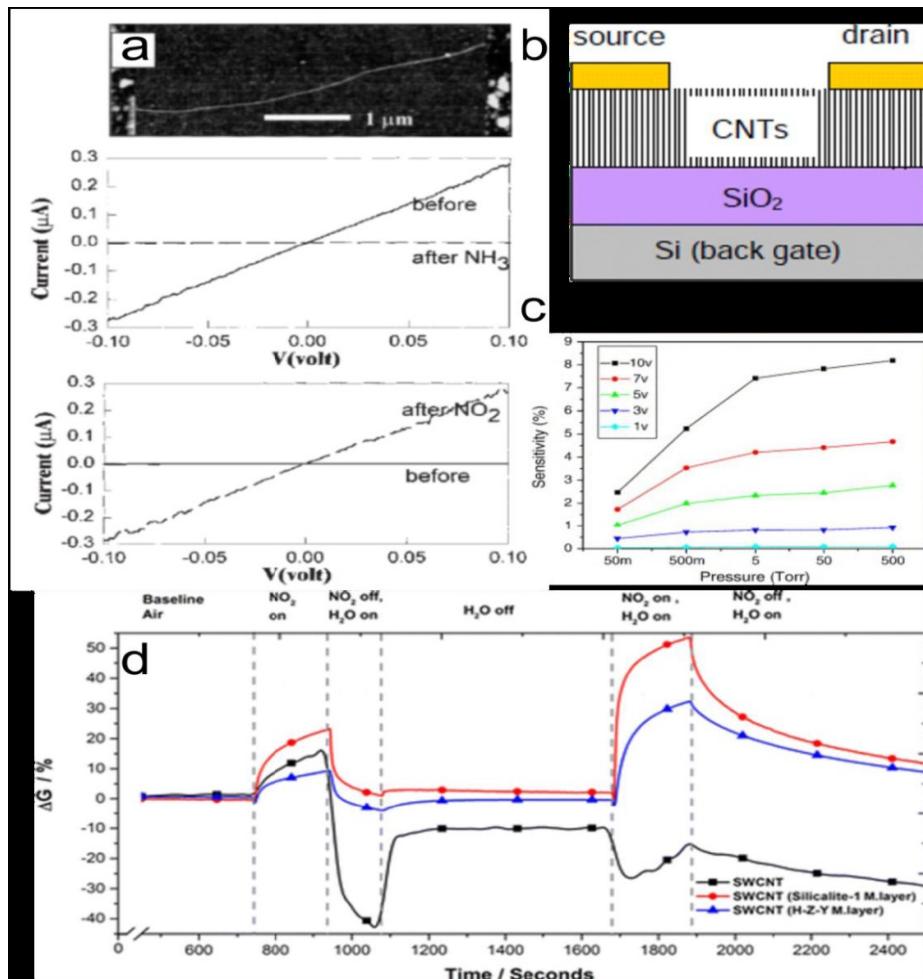
### **1.4.1 Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок**

При взаимодействии углеродных нанотрубок с молекулами происходит перенос заряда от УНТ к молекулам (или наоборот), что может приводить к изменению электрическую проводимость. При работе газовых датчиков на основе УНТ это происходит в системе с двумя электродами. В 2000 году Кун (Kong) и др. [80] продемонстрировали подобное явление, где одностенная

углеродная нанотрубка (ОУНТ) увеличивает или уменьшает свою проводимость при взаимодействии с газами NO<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub>, соответственно (рис. 1.4.1, a). Датчик показывает быстрый отклик, причем это может происходить за счет большой площади поверхности УНТ. Однако самой замечательной особенностью является то, что данная система работает при комнатной температуре. Ранее для определения NO<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub> часто использовались металлические оксиды, однако для их корректной работы и достижения высокой чувствительности требуется температура выше 200 °C, [81]. Датчик, предложенный Куном [80], работает при комнатной температуре, восстанавливается через один час после отжига в 200 °C или через 12 ч при комнатной температуре под потоком чистого аргона. На рис. 1.4.1, d первый участок соответствует собственной проводимости каждого сенсора в чистой атмосфере, затем производилось добавление 10<sup>-6</sup> части оксида азота. На следующем участке отображено отключение подачи азота и напуск паров воды до достижения влажности 75%, что приводило к десорбции оксида азота с поверхности сенсора. Затем прекращалась подача водяного пара и относительная влажность возвращалась к значению 0%, после чего вновь измерялась проводимость. После этого вновь производилось воздействие на поверхность сенсора оксидом азота концентрацией 10<sup>-6</sup> части атмосферы при влажности 75%. На последнем участке вновь отражено перекрывание подачи азота и сохранение относительной влажности 75% до полного завершения процесса десорбции [82].

Большая площадь поверхности датчиков, основанных на УНТ, позволяющая получить быстрый отклик, также может быть причиной их медленного восстановления. Существует и другой способ восстановления датчиков, дополняющий отжиг при высоких температурах. Он состоит в том, что можно подвергнуть датчик излучению в ультрафиолетовом диапазоне [83].

В 2000 году Коллинз (Collins) и коллеги [84] продемонстрировали, что однослойные углеродные нанотрубки также чрезвычайно чувствительны к кислороду. Они провели измерения электрического сопротивления и термоЭДС при изменении парциального давления кислорода в среде от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  Торр. Авторы также экспериментально определили изменение состояния электронной плотности углеродных нанотрубок, помещенных на подложку из золота, под воздействием кислорода или чистого аргона с помощью сканирующей электронной спектроскопии. В ходе исследования было показано, что не все одностенные углеродные нанотрубки чувствительны к кислороду, а при взаимодействии с ними аргона, гелия и азота никаких особых эффектов не обнаруживается.



**Рис. 1.4.1** Модели и характеристики газового сенсора на основе УНТ: а) АСМ изображение одной однослоиной УНТ, соединяющей два металлических контакта; их вольт-амперные характеристики до и после

воздействия аммиаком и оксидом азота [80], b) схема трехкомпонентного газового сенсора с кремнием в качестве нижнего затвора и пленкой вертикально ориентированных нанотрубок, служащих проводником, c) чувствительность прибора, показанного на b) как функция от давления молекулярного азота при различном смещающем напряжении между стоком и истоком от 1 до 10 В без напряжения затвора, d) зависимость изменения проводимости при комнатной температуре при воздействии в различных пропорциях  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  для чистых нанотрубок (черный график), УНТ с слоистым материалом Silicate-1 (красный график), УНТ с цеолитом (синий график).

В 2005 году Хуанг (Huang) и соавторы показали [85], что трёхкомпонентное устройство на основе многослойных углеродных нанотрубок может обнаружить молекулярный азот. В описываемой работе два металлических электрода были размещены на пленке многослойных вертикально-ориентированных углеродных нанотрубок, расположенных на подложке из кремния и оксида кремния, причем кремний выполнял роль нижнего затвора (рис. 1.4.1, b). Авторами было обнаружено, что чувствительность в отношении молекулярного азота возрастает при приложении высокого смещающего напряжения к стоку и истоку (рис. 1.4.1, c). Более того, поскольку чувствительность прибора увеличивалась при использовании отрицательного напряжения затвора, был сделан вывод, что изменение концентрации свободных дырок в пленке из углеродных нанотрубок является основным фактором, влияющим на обнаружение молекулярного азота.

В отношении других газов, например, водорода, было обнаружено, что модифицированные палладием углеродные нанотрубки могут обнаруживать его в концентрации менее 100 миллионных частей [86].

Таким образом, сенсоры на основе углеродных нанотрубок с металлами более чувствительны, чем на основе чистых нанотрубулонов в отношении

широкого спектра газов и паров [87-90]. Комбинирование углеродных нанотрубок с другими веществами для создания сенсорного композитного прибора может повысить как их чувствительность, так и другие свойства.

Отдельно стоит отметить низкую селективность сенсоров на основе углеродных нанотрубок в отношении специфичных газов и паров. В случае одновременного детектирования с помощью сенсора на основе углеродных нанотрубок воды и оксида азота сигналы их обнаружения могут скрыть друг друга. В то время, как адсорбция оксида азота на поверхность углеродных нанотрубок ведет к увеличению электропроводности, вода оказывает противоположное действие (т.е. приводит к уменьшению электропроводности). Чтобы избавиться от этого недостатка, Эванс (Evans) и соавторы [91] смешали нанотрубки с цеолитом. В то время как чистые нанотрубки не способны детектировать оксид азота во влажной среде в силу вышеуказанных особенностей, нанотубулены, связанные с гидрофильным цеолитом, успешно его обнаруживают. Причина этого состоит в том, что цеолит «ловит» молекулы воды до того, как они могут достичь поверхности углеродных нанотрубок, которые, в свою очередь, чувствуют только оксид азота (рис. 1.4.1, d).

Вместо создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок, в которых их свойства (например, чувствительность или селективность) улучшаются за счет взаимодействия с другими материалами (металлическими наночастицами, цеолитом, как было показано выше и т.п.), существует концепт улучшения современных сенсоров на основе оксидов металлов путем их соединения с нанотрубками. Как отмечалось ранее, сенсорам на основе оксидов металлов нужны температуры как минимум 200 °С для правильного функционирования. Это значит, что работа таких приборов требует колоссальных затрат энергии. Однако, в последние десятилетия появились исследования, описывающие механизм комбинирования оксидов металлов с углеродными нанотрубками, после чего

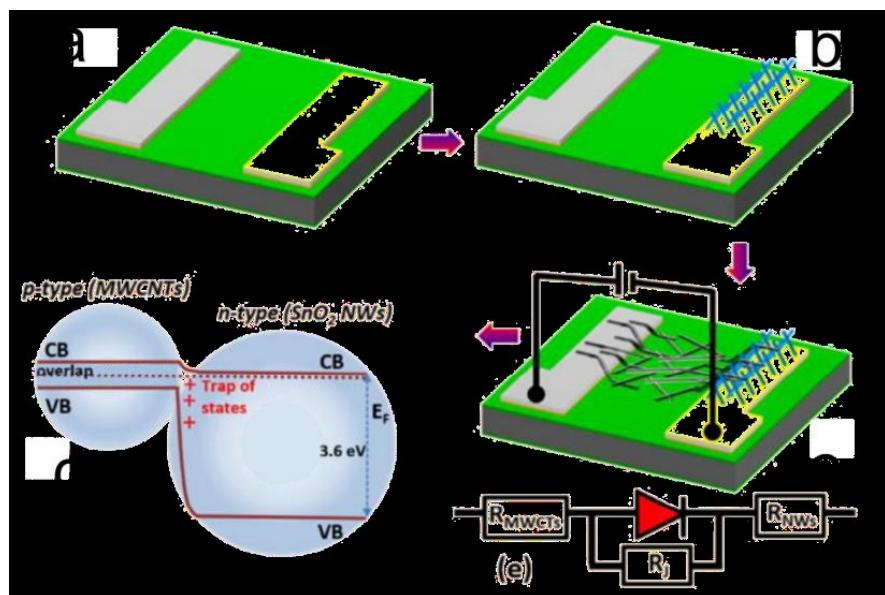
они могли успешно функционировать при меньших температурах, вплоть до комнатной. Например, в 2004 году Вэй (Wei) и др. [92] изготавлили гибридный датчик  $\text{SnO}_2/\text{УНТ}$  путем нанесения покрытия центрифугированием с последующей термообработкой металлоорганическим раствором с диспергированными в нем одностенными УНТ. Затем авторы продемонстрировали сравнение результатов работы гибридного устройства с устройством на основе только  $\text{SnO}_2$ , и это сравнение показало, что гибридное устройство при комнатной температуре чувствительнее почти на два порядка, чем «чистое» устройство.

Эспиноза (Espinosa) и коллеги [93] сообщили, что добавление оксида металла к датчику на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) приводит к заметному улучшению его чувствительности. В частности, ими были рассмотрены МУНТ, функционализированные тремя различными типами оксидов металлов, а именно  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  или  $\text{TiO}_2$ . Авторы пришли к выводу, что эти датчики становятся более чувствительными к  $\text{NO}_2$  вплоть до диапазона ppb (частей на миллиард) при комнатной температуре и могут полностью регенерировать после воздействия газа. Их результаты также показывают, что необходимо подбирать оптимальное количество УНТ, которое должно добавляться к каждому конкретному металлооксидному материалу, для повышения чувствительности.

Последние два примера четко указывают на то, как стандартные оксиды металла, взятые в качестве датчика сенсора, могут улучшать свои чувствительные характеристики простым добавлением углеродных нанотрубок в устройство.

Совсем недавно Нгует (Nguyet) и другие. [94] обнаружили, что при создании гибридного датчика на основе УНТ с нанопроводами  $\text{SnO}_2$  вместо пленки  $\text{SnO}_2$ , как было описано в статье [92], или порошка  $\text{SnO}_2$ , как в статье [93], может повыситься его предел обнаружения примерно на 0,68 ppt. Датчики состояли из пленки МУНТ, соединяющей платиновый электрод без

покрытия и платиновый электрод с предварительно выращенными нановолокнами SnO<sub>2</sub> (рис. 1.4.2). Была обнаружена модуляция приводимого в действие устройства в режиме обратного смещения с основным газочувствительным механизмом. Из-за туннелирования в нанопроводах SnO<sub>2</sub> при адсорбции молекулы газа NO<sub>2</sub> появлялся ток утечки. Наиболее вероятно, что предел сверхвысокого детектирования этого гибридного датчика может быть основан на совокупности высокой площади поверхности УНТ и SnO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.4.2.** Схема изготовления гибридного гетероперехода МУНТ и нанопроводов на основе SnO<sub>2</sub>: а) пара Pt-электродов; б) рост SnO<sub>2</sub>; в) смещение МУНТ для формирования гетероперехода; г) диаграмма группы гетеропереходов; д) электронный эквивалент [94].

#### 1.4.2 Биосенсоры с конфигурацией полевых транзисторов на основе углеродной нанотрубки

Обычные УНТ не показывают необходимую чувствительность в отношении биологических молекул, поэтому для использования их в биодатчиках необходимо провести функционализацию УНТ биорецепторами, такими как белки, олиго- или полинуклеотиды или даже

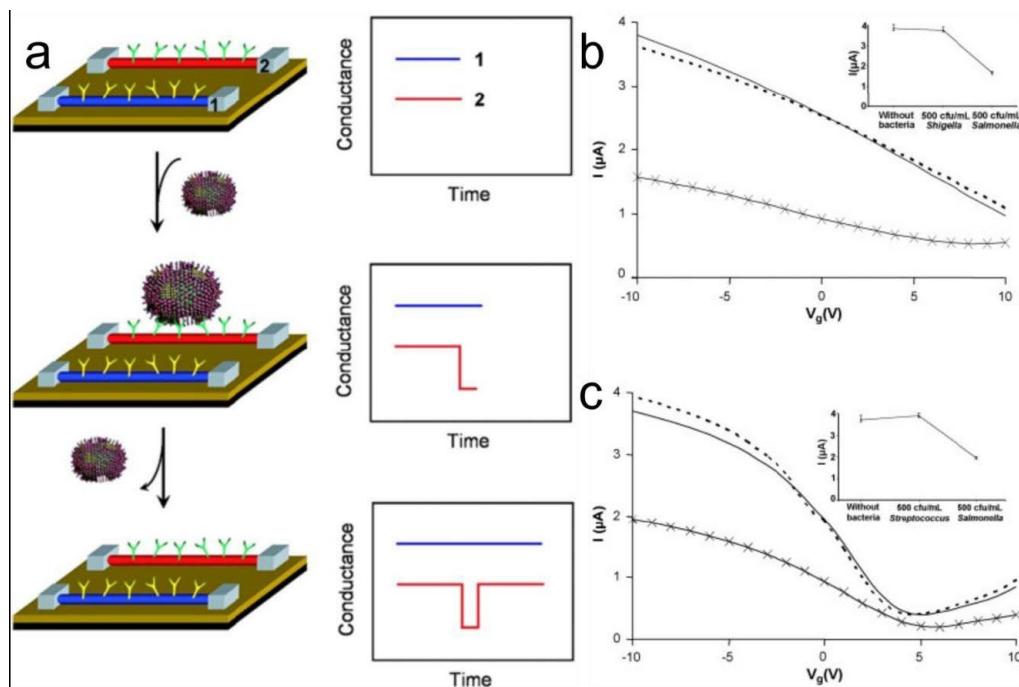
микроорганизмы и целые биологические ткани [95]. Они имеют очевидное сходство с биологическими молекулами и могут действовать как зонд, в то время как УНТ действуют как датчики, получая и преобразовывая сигнал, полученный в процессе взаимодействия между зондом и разными биологическими соединениями. В зависимости от природы вещества такие биодатчики на основе УНТ будут получать физический сигнал (например, электрический ток, оптическая спектральная поглощательная способность, акустический сигнал, нагрев и тому подобное) [95]. Рассмотрим биодатчики, работающие с конфигурацией полевого транзистора (назовем эту систему «УНТ – биорецептор-полевой транзистор», или УНТ - биоПТ) благодаря их высокой производительности и широкому распространению.

Принцип работы УНТ - биоПТ подобен тому газовому датчику, который описывался выше. В частности, когда интересующая биологическая молекула взаимодействует с функционализированными УНТ, происходит изменение электрической проводимости УНТ, что сигнализирует об обнаружении молекулы. Стоит отметить, что из-за функционализации основанные на УНТ биодатчики могут быть ориентированы на конкретную искомую молекулу (в то время как газовый датчик на основе УНТ не имеет такой возможности). Как показано на рисунке 1.4.3, а, функционализированная рецептором антитела УНТ является ориентированной на определенную биологическую молекулу — вирус, с которой она успешно взаимодействует и, следовательно, может ее обнаружить [96]. Из этого следует, что функционализирующий УНТ биорецептор также определит размер обнаруженных биологических разновидностей, которые могут варьироваться от маленьких молекул, таких как сахар, белки или фрагменты ДНК, до более сложным систем, таких как вирусы и бактерии или даже клетки и маленькие фрагменты тканей.

Однако, эти, по сути своей, простые датчики могут пострадать от нестабильного закрепления, особенно, если необходимо обнаружить белки.

Тем не менее, качество УНТ-биодатчика может быть улучшено, как мы видели на примере газового датчика, например, если углеродные нанотрубки объединить с другим материалом в сложную систему. Здесь стоит отметить, что УНТ не являются чувствительным элементом, но за счет высокого аспектного соотношения (aspect ratio), высокой электрической проводимости и механической гибкости, они позволяют создать ультратонкое высокочувствительное устройство с высокой площадью поверхности и быстрым временем отклика.

Стар (Star) и др. [97] избежали проблемы с нестабильным закреплением покрытия на таком датчике с помощью смеси гидрофильных полимеров. Эти полимеры образуют связь с молекулами биотина, а они, в свою очередь, будут взаимодействовать конкретно с целевыми молекулами стрептавидина. В дополнение к улучшению датчика полимерное покрытие также может быть использовано для того, чтобы связать молекулярный рецептор (т.е. биотин) с боковыми стенами УНТ без необходимости ковалентной функционализации, у которой есть недостаток - нанесение вреда физическим свойствам УНТ.



**Рис. 1.4.3.** (a) Схематическая иллюстрация принципа работы биодатчика на основе УНТ, работающего с конфигурацией полевого транзистора (УНТ-биоПТ): УНТ, функционализированные рецептором антитела для определения целевого вируса, могут обнаружить его путем изменения проводимости; проводимость может быть восстановлена при отсоединении вируса от поверхности. (b) Зависимость тока от напряжения на затворе системы УНТ-биоПТ перед взаимодействием с бактериям (—) и после воздействия 500 кое/мл бактерии *shigella sonnei* (---) и 500 кое/мл *shigella Infantis* (×). (c) зависимость тока от напряжения на затворе системы УНТ-биоПТ перед взаимодействием с бактериями (---) и после воздействия 500 кое/мл *S. pyogenes* (---) и 500 кое/мл *shigella Infantis* (×). Каждое значение электрического тока соответствует среднему значению для трех репликатов. Вставка показывает поведение тока при напряжении = -10 В. Значение погрешности соответствует диапазону электрического тока, измеренного для этих трех репликатов.

Подобное решение для увеличения селективности была адаптировано Виламизаром (Villamizar) и др. [98]. Исследования такой чувствительности были выполнены для трех различных и потенциально конкурирующих бактерий, а именно, *Salmonella infantis*, *Streptococcus pyogenes* и *Shigella sonnei*. В частности, для проверки влияния *Streptococcus pyogenes* или *Shigella sonnei* на обнаружение целевых *Salmonella* биодатчики были погружены в раствор, содержащий *Streptococcus pyogenes* (или *Shigella sonnei*), а затем ополоснуты и высушены для того, чтобы погрузить в раствор, содержащий *Salmonella*. Результаты четко показывают, что ни *Streptococcus*, ни *Shigella* не повлияли на обнаружение целевых бактерии (рис. 1.4.3, б, с).

Основанные на УНТ биодатчики с конфигурацией полевого транзистора также использовались, чтобы контролировать биологические реакции. Например, Стар и др. [99] использовали его, чтобы исследовать

ферментативное расщепление крахмала. Исследование биологического распада крахмала полезно тем, что он был недавно введен в качестве наполнителя в соединение материалов, увеличивающих скорость деградации синтетических полимеров. В [99], авторы указывают, что нанесение крахмала на УНТ-биоПТ позволяет регистрировать последовательное изменение проводимости. Сразу после реакции с ферментом амилоглюкозидаза крахмал может быть разложен на растворимую глюкозу путем ополаскивания датчика водой. После таких манипуляций значение проводимости устройства возвращается к своему первоначальному значению до того, как крахмал был введен; это указывает, что крахмал действительно деградировал.

Одно из основных ограничений УНТ-биоПТ – это возможное присутствие фонового шума электростатического происхождения. В УНТ-биоПТ сигнал, который может быть обнаружен, находится в милливольтовом диапазоне, при этом фоновый шум вызывает электростатическое колебание того же диапазона, в конечном счете ухудшая чувствительность устройства. Происхождение такого шума до недавнего времени не было изучено. Шарф (Sharf) и коллеги [100] выполнили экспериментальное и теоретическое исследование модели изменения шума. Они определили, что шум произведен, главным образом, взаимодействиями основных и поверхностных адсорбатов, и если они удалены, то спектральная плотность фона колебания напряжений может быть 19-кратно уменьшена.

#### **1.4.3 Фотосенсоры на основе углеродных нанотрубок**

Когда фотон поражает полупроводниковую УНТ, в наноструктуре появляется пара электрон/дырка при условии, что энергия фотона выше, чем ширина запрещенной зоны УНТ. Встроенный потенциал тогда может быть разделен на два заряда так, чтобы фототок мог быть измерен. Это – концепция поведения простого одиночного фотодатчика на основе углеродной нанотрубки.

Чтобы создать встроенный потенциал, необходимо сформировать соединение. Это соединение может или иметь р-п переход, или барьер Шоттки (рис. 1.4.4, а, б). В первом случае можно сформировать р-п переход в нанотрубке электростатически [101,102] или методом химического допирования [103]. Однако оба подхода технически скорее невозможны. Допирование выборочной части УНТ является сложной задачей. С другой стороны, чтобы создать р-п переход электростатически в отдельной нанотрубке, нужно определить два электрода, которые находятся на расстоянии, меньше чем половина микрона. Кроме того, система требует теперь приложения некоторого напряжения, т.к. устройство будет иметь четыре точки подключения вместо стандартных трех из-за присутствия разделения. Создание соединения Шоттки, напротив, намного легче, и может быть достигнуто связью полупроводниковых УНТ с металлическим электродом различной конфигурации [104]. Если один и тот же металл используется на обоих концах УНТ, то может быть сформирован фотодатчик с двумя симметричными барьерами Шоттки. Эти симметричные барьеры приводят к уменьшению чувствительности. Кроме того, на датчик влияет разность интенсивности сигнала между двумя контактами, что приводит к значительному ухудшению эффективности. С другой стороны, использование различных металлов на разных концах УНТ формируют два различных барьера Шоттки и увеличивают результаты фотоответа (рис. 1.4.4, с-е) [104,105].

В дополнение к устройствам, состоящим из отдельных УНТ, могут быть реализованы фотоприемники на основе пленок, состоящих из множество углеродных нанотрубок [106]. Однако наличие как металлических, так и полупроводниковых трубок может ограничить общую производительность устройства. Чтобы решить эту проблему, Ли (Liu) и др. недавно изготовили инфракрасный (ИК) фотодетектор, в котором используются только высокочистые полупроводниковые УНТ. Надо

отметить, что возможности использования полупроводящих бороуглеродных нанотрубок также могут решить эту проблему. УНТ могут быть очень перспективным материалом для ИК-детектирования, потому что их коэффициент поглощения на порядок выше, чем для традиционных сыпучих материалов, используемых в ИК-детекторах [107]. В устройствах, предложенных Ли и соавт. [108], фотонапряжение используется в качестве сигнала вместо фототока, как было принято ранее. Это позволяет значительно улучшить отношения сигнал/шум. Авторы продемонстрировали эффективность обнаружения до  $10^{11}$  Джонс и получения широкополосного ответа от 785 до 2100 нм, исключительную температурную и временную стабильность при условии нулевого смещения при работе устройства в комнатной температуре. Это, в сочетании с использованием масштабирующего способа изготовления, позволить сделать ИК-фотодетекторы на основе УНТ более эффективными, чем традиционные детекторы на основе Ge, Si, InGaAs и HgCdTe.

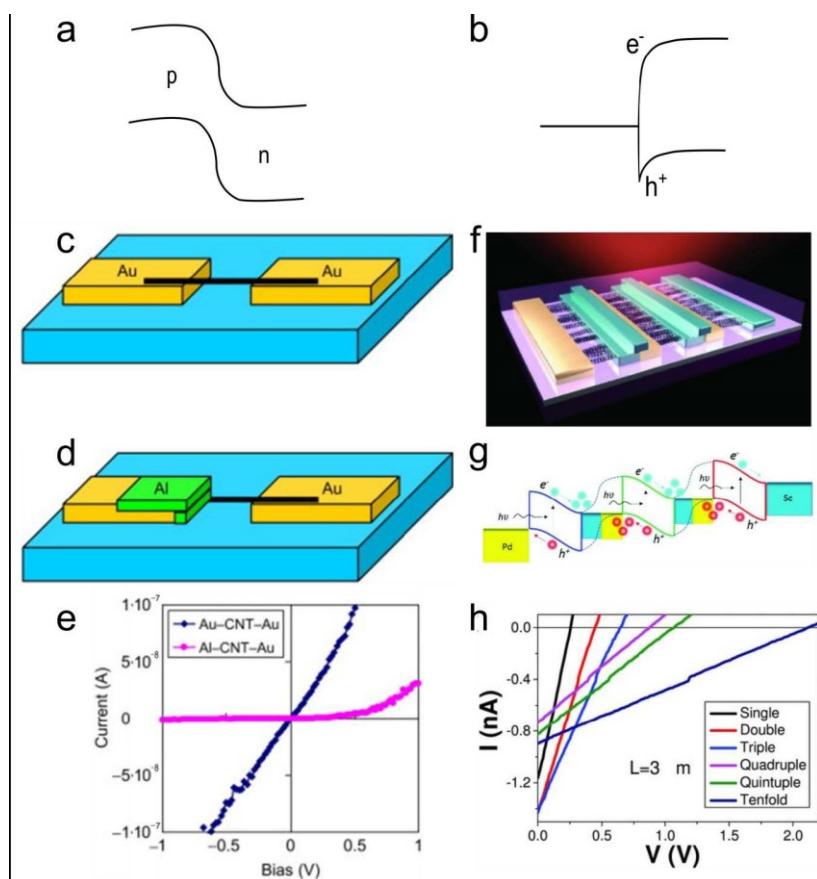
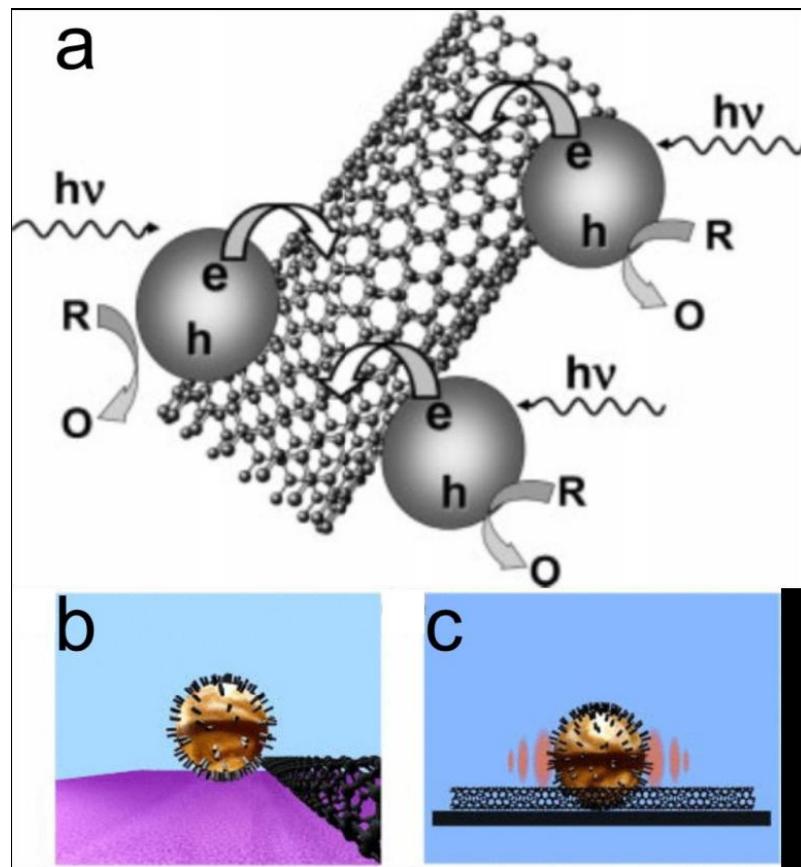


Рис. 1.4.4. (a) Модель р-п перехода; (b) модель соединения Шоттки; (c–e) процесс изготовления фотодиодов Au–УНТ–Au (c) и Al–УНТ–O (d), в которых используются только УНТ, (f–h) схематическая структура каскадного фотогальванического модуля, состоящего из  $N = 3$  ячеек, соединенных в серию с двумя виртуальными контактами (f); соответствующая энергетическая зонная диаграмма, иллюстрирующая процесс при воздействии слабого освещения (g); и соответствующие вольтамперные характеристики ячеек с  $N = 1$  (черный), 2 (красный), 3 (синий), 4 (розовый), 5 (зеленый), и 10 (Темно-синий цвет) отдельных ячеек во время измерений (h).

Другая конфигурация для основанных на УНТ фотодатчиков получена при создании гетероперехода, а именно, когда пленка УНТ была помещена на легированную кремнием подложку. Оба контакта были установлены сверху пленки УНТ, либо один из них может быть расположен сверху слоя, а другой - у основания кремниевой подложки. В первом случае сигнал будет поступать с пленки УНТ, а в другом будет обобщенный и увеличенный сигнал с подложки и УНТ-пленки. Преимущество такого гибридного фотодатчика состоит в том, что его диапазон обнаружения значительно расширяется (примерно от ИК до УФ области спектра) по сравнению с обычным кремниевым фотодатчиком [109].

Хотя для реализации этих фотодатчиков обычно используются пленки из ОУНТ из-за их четко определенных оптико-электронных свойств, некоторые группы исследователей предложили устройства на основе многослойных УНТ [110-112]. В экспериментальных работах показано, что такая высокодефектная МУНТ демонстрирует больший фототок, чем МУНТ с меньшим количеством дефектов [113]. Это открытие все еще до конца не исследовано и вызывает живейший интерес к дальнейшему экспериментальному и теоретическому исследованию.

Несколько исследований показали, что фотоответ в fotoустройствах на основе УНТ может быть улучшен при функционализации УНТ другими наноструктурами. В частности, нанотрубки были функционализированы полупроводниковыми [114-116] или металлические наночастицами [117,118]. В рассмотренном ранее случае полупроводником может быть, например, TiO<sub>2</sub> или CdS. Улучшение в этой гибридной системе состоит в передаче заряда, происходящей между полупроводниковой наночастицей и УНТ (рисунок 1.4.5, а). Как только возбужденный электрон появляется в наночастице после поглощения фотона с энергией, большей, чем запрещенная зона наночастицы, это передается УНТ и таким образом способствует получению электрического сигнала. В этом случае улучшение получения сигнала происходит за счет поглощения фотонов с конкретными энергиями частицами. В случае металлических наночастиц, наоборот, улучшение фототока происходит из-за сильного локального плазмонного поля, которое они генерируют в УНТ (рис. 1.4.5, б, с). Таким образом это улучшение не локализовано на конкретной длине волны, а находится в той части спектра, где УНТ наиболее чувствительны.



**Рис. 1.4.5.** (а) Передача взаимодействия между возбужденными наночастицами CdS и однослойной УНТ; (б, с) Принцип улучшения из-за наночастиц золота на УНТ; Структурные диаграммы, показывающие (б) контакты частицы Au с УНТ и (с) плазмон сцепления между наночастицей Au и УНТ, когда поляризация падающего света параллельна оси УНТ.

#### 1.4.4 Датчики давления на основе углеродных нанотрубок

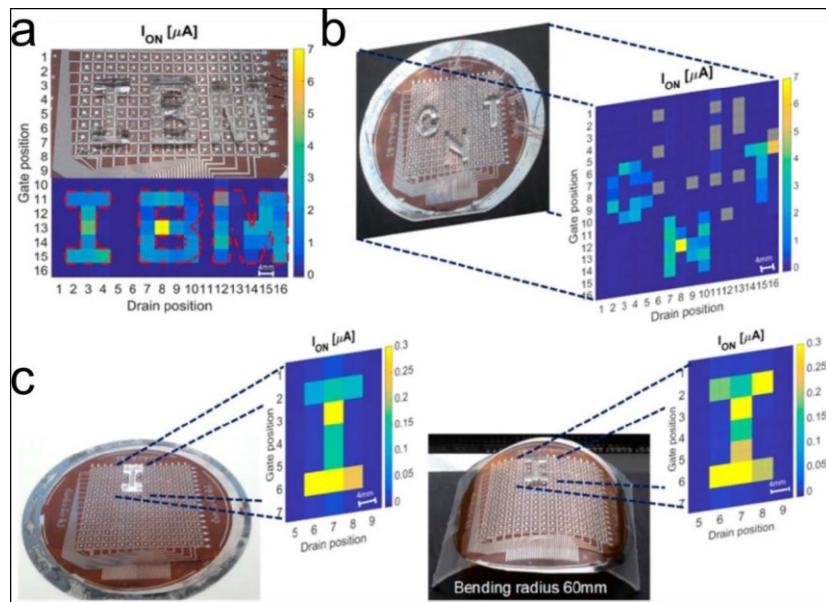
В прошлое десятилетие среди ученых и инженеров появился растущий интерес к созданию гибкого и поддающегося растягиванию электронного устройства. В частности, пригодные к установлению на поверхности элементы датчика напряжения являются особенно актуальными из-за возможности использования таких устройств в области персонализированного контроля здоровья, датчиков движения, гибкой и мягкой робототехники, а также в области протезирования. Вследствие их

превосходных механических свойств [119], высокой мобильности и плотности тока [120], УНТ могут быть идеальными составляющими для таких устройств. Пример персонального датчика контроля состояния здоровья на основе УНТ был предложен Герлахом (Gerlach) и др. [121]. Они спроектировали недорогой подошвенный датчик давления, помещенный внутрь кроссовки и проверенный во время ходьбы. Датчик является соединением, сделанным из МУНТ и полимера, а именно, полидиметилсилоксана (PDMS), и обладает функцией обнаружения одновременных нажатий на некоторые точки. Это может привести к решению проблемы возникновения пролежней, которые не только являются проблемой для человеческого здоровья, но и влекут за собой денежные затраты для системы здравоохранения.

В начале этого года Нэла (Nela) и др. [122] продемонстрировали высокоэффективный гибкий датчик давления, имеющий большую площадь и основывающийся на активной матрице из тонкой пленки УНТ. Тонкопленочные УНТ, действуя как пиксели в измерительном датчике, выращиваются на пленке полиимида, а затем покрываются коммерчески доступной и чувствительной к давлению резиной. Чувствительная к давлению резина имеет высокую электрическую устойчивость: если давление не оказывается, то значение составляет больше 30 МВт, а при возникновении давления это значение резко понижается ( $<0,1$  Вт). Это изменение в устойчивости к резине включает пленку УНТ. Также реакция такого устройства происходит быстрее, чем реакция человеческой кожи. Кроме того, было продемонстрировано, что гибкий датчик давления может воздействовать и на изогнутые поверхности, не ставя под угрозу точность ощущения (рис. 1.4.6).

Главные преимущества использования УНТ для такого применения вместо конкурирующих материалов определяются тем, что органические полимеры и нанопровода полупроводниковых нанотруб обладают большей

плотностью тока, экологической стабильностью и превосходными механическими свойствами.



**Рис. 1.4.6.** Отображение давления сложных объектов на плоских и изогнутых поверхностях: а) текущее отображение из активной матрицы тонкой пленки УНТ, показывающей ощущение давления логотипа «IBM», сделанного из полиметилсилозана, б) текущее отображение ощущения давления слова «CNT», сделанный PDMS; дефектные пиксели маркированы серым цветом, с) сравнение ощущения давления на плоскую (слева) и изогнутую (справа) поверхность с радиусом изгиба 60 мм, в обоих отображениях применено давление 6,8 кПа.

Альтернативой использования плоских пленок УНТ для изготовления датчиков давления является использование большого трехмерного скопления УНТ. Примером этих структур могут служить так называемые губчатые УНТ, сделанные из длинных и запутанных нанотрубок, которые сформировали случайный скелет с множеством открытых пор [123]. После представления такой идеи в 2013 была исследована эволюция электрической проводимости таких УНТ-губок после деформации. В ходе эксперимента два

плоских металлических электрода были расположены на вершине и у основание губки УНТ и те же электроды использовались, чтобы применить деформацию к целой системе. Электрическая проводимость линейно увеличилась с приложением давления, причем в местах сжатия она увеличилась на 615%. Кроме того, было восстановлено начальное значение электрической проводимости, как только было отменено приложение давления. Второй эксперимент был также выполнен при неизменном сопротивлении контакта и расстоянии электрода, чтобы сделать незначительным их вклад в изменение в проводимости. В частности, губка УНТ была закреплена на твердой поверхности в растровом электронном микроскопе и воздействие было произведено нанопинцетом в ограниченной области, расположенной в центре образца далеко от фиксированных металлических электродов. Этот эксперимент подтвердил линейную зависимость электрической проводимости с прикладываемым сжатием. Это поведение объясняется растущим числом точек контакта среди соединенных между собой УНТ во время сжатия. Таким образом, при наличии давления поры губки УНТ сжаты, сама губка становится более плотной и большое количество нанотрубок соприкасается между собой. Как только происходит отмена давления, губка упруго возвращается в первоначальную форму и, следовательно, электрическая проводимость также возвращает свое начальное значение.

## 1.5 Некоторые выводы

Вследствие превосходных механических, электрических и оптоэлектронных свойств УНТ вызывали большой интерес во многих научных областях. На сегодняшний день газовые датчики являются наиболее изученными устройствами на основе углеродных нанотрубок, такими датчиками могут быть обнаружены многие газы и пары. По сравнению с

первыми реализованными датчиками на основе УНТ [80], нынешние устройства имеют неоспоримое преимущество. Они могут работать при комнатной температуре, не требуя при этом больших энергетических затрат. Однако, одним из основных ограничений в использовании газовых датчиков является отсутствие селективности. Эта проблема может быть уменьшена путем подбора соединений УНТ с другими материалами, например, с цеолитами [85]. Тем не менее, отсутствие селективности является все еще главным пунктом, на котором происходит задержка дальнейшего распространения этих устройств.

Возможный путь для увеличения селективности – это метод анализа десорбционного уровня при повышенных температурах, как предложено для датчика на основе графена, модифицированного NO<sub>2</sub>, несмотря на то, что использование при высокой температуре приводит к повышенной потребляемой мощности [124].

Проблему селективности решает функционализация УНТ биоматериалами, характерными для обнаружения целевых биомолекул в рассмотренных типах биодатчиков с конфигурацией полевого транзистора. Нанотрубки могут легко быть функционализированы из-за их высокой удельной поверхности. Недавние усовершенствования делают биодатчики на основе УНТ очень конкурентоспособными, а также достаточно миниатюрными.

Также очень перспективны фотодетекторы, особенно те, что работают в ИК-диапазоне. Одно из ограничений УНТ датчиков основывается на том, что высокая эффективность требует использования только полупроводниковых УНТ высокой чистоты. Это означает, что после синтезирования УНТ им требуется дальнейшая очистка и сортирование. Несмотря на то, что на данный момент стало возможным отделение УНТ с металлическим типом проводимости от полупроводниковых УНТ [125-128], полный процесс изготовления становится более длительным и более дорогим. Эта проблема может быть решена путем структурного

модификации углеродных нанотрубок примесными и замещающими атомами углерода, благодаря чему получают нанотрубки с одним типом проводимости – полупроводниковым [22].

Таким образом, в заключение можно сказать, что несмотря на то, что углеродные нанотрубки были обнаружены почти тридцать лет назад, они все еще продолжают вызывать большой интерес у научного сообщества. Во всем мире в настоящее время производственная мощность УНТ превышает несколько тысяч тонн в год. УНТ активно используются в рекламной сфере, включая такие продукты массового потребления, как аккумуляторы, автомобильные запасные части, спортивные товары и водные фильтры [129]. Что касается основанных на УНТ датчиков, некоторые из них, такие как датчики давления, уже находятся на том уровне, когда они могут быть коммерциализованы. Для других типов датчиков должны быть решить некоторые проблемы, прежде чем они станут в полной мере конкурентоспособны современным технологиям. И в представляющей диссертационной работе мы предлагаем некоторые эффективные способы повышения сорбционной активности углеродных нанотрубок, являющейся основой действия сенсорных датчиков современных устройств.

## ГЛАВА 2

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Современные достижения в области физики конденсированного состояния во многом обусловлены развитием квантовой химии. В настоящее время в квантовой химии выделяются два основных направления выполнения расчетных исследований твердотельных и молекулярных систем: полуэмпирические методы и *ab initio* методы.

### 2.1 Полуэмпирические методы расчетных исследований

Полуэмпирические методы [130] включают в себя ряд параметров, полученных экспериментально для некоторых известных систем, например, из данных спектроскопии. Основное расчетное время при решении задач определения структуры или свойств изучаемой системы методами полуэмпирики расходуется на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. Причем при увеличении размеров системы экспоненциально увеличивается число таких интегралов, что приводит к увеличению времени расчетов. Эта трудность преодолевается путем замены некоторых интегралов постоянными величинами, взятыми из эксперимента.

Развитие полуэмпирических методов приходится на период с 1950 по 1990 годы [131,132]. Одним из первых был разработан метод так называемого нулевого дифференциального перекрывания (NDO - Neglect of Differential Overlap, Parr, 1952 г.). Принимается положение о практическом равенстве нулю многих интегралов кулоновского отталкивания, то есть интегралы перекрывания атомных орбиталей (АО) приравниваются нулю. В то же время оставные интегралы, описывающие энергию электрона в поле ядер, являются варьируемыми параметром. Таким образом, четырехцентровые интегралы, характеризующие АО, принадлежащие нескольким атомам, превращаются в двухцентровые.

В 1965 г. Дж. Попл предложил метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO - Complete Neglect of Differential Overlap). Далее этот метод был модернизирован путем уменьшения количества параметризуемых интегралов и был назван методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO - Intermediate Neglect of Differential Overlap).

Далее развитие полуэмпирических методов приводит к появлению метода, предложенного М. Дж. С. Дьюаром (1977 г.), суть которого заключается в пренебрежении двухатомным перекрыванием. Он был назван методом MNDO (Method of Neglect of Diatomic Overlap) [133,134]. В 1989 г. Дж. Стюарт улучшил метод параметризации путем использования соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами, а метод был назван PM3.

Матричные элементы гамильтонiana в приближении MNDO имеют вид:

---


$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \\ + \sum_{B(\neq A)}^{(P \text{ ЭЯ})} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right], \quad (2.1.1)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \quad (2.1.2)$$

где  $\mu, \mu', \nu, \nu'$  – атомные орбитали s-, p-, d-вида на атоме A;  $\lambda, \sigma$  – атомные орбитали на атоме B, отличном от атома A;  $Z_B$  – заряд остова атома B;  $\delta_{\mu\nu}$  – символ Кронекера;  $s_B$  – атомные орбитали s-типа на атоме B;  $P_{\mu\nu}$  – элементы матрицы плотности:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \cdot C_{\mu i}^* \cdot C_{\nu i}, \quad (2.1.3)$$

$n_i$  – заселенность  $i$ -ой молекулярной орбитали, причем суммирование проводится по занятым молекулярным орбитальным орбиталям.

В (2.1.1)  $U_{\mu\mu}$  является оставным диагональным матричным элементом, равным сумме кинетической энергии электрона на  $\mu$ -атомной орбитали атома А и потенциальной энергии притяжения к остову атома А:

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle, \quad (2.1.4)$$

$V_A$  – потенциал остова атома А. Величины  $U_{\mu\mu}$  подбираются на основе данных атомной спектроскопии.

$\beta_{\mu\lambda}$  в (2.1.2) – одноэлектронный двухцентровый резонансный интеграл:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu}^{\circ(A)} + \beta_{\lambda}^{\circ(B)}) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB}, \quad (2.1.5)$$

$S_{\mu\lambda}$  – интегралы перекрывания между атомными орбиталями  $\mu$  атома А и  $\lambda$  атома В,  $\beta_{\mu}^{\circ(A)}$  и  $\beta_{\lambda}^{\circ(B)}$  – одноцентровые параметры.

Среди одноцентровых интегралов электронного отталкивания  $\langle \mu\mu' | vv' \rangle$  и  $\langle \mu\nu | \mu'v' \rangle$  не равны нулю только кулоновские и обменные интегралы  $\langle \mu\mu | vv \rangle$  и  $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$ , а  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  – это двухцентровые интегралы электронного отталкивания, которые представляют собой энергию кулоновского взаимодействия между зарядовыми распределениями  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$  на А и  $\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}$  на В:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.1.6)$$

( $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  – совокупность пространственных координат первого и второго электронов).

## 2.2 *Ab initio* методы

Более строгими методами, позволяющими рассчитывать электронно-энергетическое строение и различные параметры (геометрические и физико-химические), являются неэмпирические методы, или методы *ab initio* [135], учитывающие корреляцию электронов. В конце XX века появились два приближения, позволивших упростить неэмпирические расчеты: метод эффективного оболочечного потенциала (ECP) и теория функционала плотности (DFT) [136-141]. Они сводили расчеты к рассмотрению и учету только внешних валентных электронов. Электроны же внутренних оболочек атомного остова заменяются общим потенциалом. Это приближение позволило уменьшить время расчета при использовании неэмпирических методов. Однако необходимо указать, что при этом невозможно выработать общие подходы к выбору функционала и базиса, так как разные сочетания «базис – функционал» могут приводить к результатам, отличающимся от эксперимента. Единственным способом подбора «базис – функционал» служит сопоставление рассчитанных и экспериментально полученных параметров геометрической и электронной структур известных атомных соединений, которые входят в состав изучаемых комплексов.

## 2.3 Теория функционала плотности

Метод теории функционала плотности DFT развивался Дж. Поплом, Р. Зигером и Р. Кришнадом. Согласно этой теории все электронные и энергетические свойства системы могут быть получены из электронной плотности без знания волновых функций. Система описывается электронной плотностью  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) = \int \dots \int |\Phi_e|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N ,$$

$\Phi_e$  - многоэлектронная волновая функция системы,  $\sigma_i$  - совокупность спиновых и пространственных координат электронов,  $N$  - число электронов. То

есть  $\rho(r)$  - это функция только трех пространственных координат  $r$  точки, в которой  $\rho(r)$  дает вероятность обнаружения какого-либо из электронов [136].

Рассматривая методы решения уравнения Шредингера, не говорилось о волновой функции. Проблема в том, что волновая функция не является физически наблюдаемой, то есть волновая функция является чисто математической конструкцией. Взятая в квадрате и умноженная на площадь молекулы, волновая функция является просто статистической вероятностью того, что электрон(ы) находятся в каком-то конкретном месте молекулы. Хотя волновая функция не существует как физически наблюдаемое свойство атома или молекулы, математическое определение волновой функции (а вместе с ней и атомных и молекулярных орбиталей) было хорошим предиктором энергии и других реальных свойств молекулы.

В течение долгого времени ученые пытались найти какое-то свойство атомов и молекул, которое реально существует и может быть использовано для определения энергии и производных свойств атомов и молекул. Ллевеллин Томас и Энрико Ферми смогли определить, что существует полное соответствие между электронной плотностью и волновой функцией. В их работе было установлено, что если мы сможем определить электронную плотность молекулы, то сможем сказать множество вещей о молекуле, и это формирует основу теории функционала плотности. Есть несколько преимуществ этого подхода. Во-первых, метод основан на свойстве, которое существует в реальных молекулах, а не на чисто математическом изобретении. Во-вторых, волновая функция усложняется математически с ростом числа электронов. В DFT плотность зависит только от координат  $x$ - $y$ - $z$  отдельного электрона.

Есть еще основные приближения, которые используются в DFT и влияют на время вычислений и точность. Фундаментальной математикой этого метода является функционал.

Функционал - это функция от функции. Теоретически волновая функция зависит от координат электрона -  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Однако на практике

волновая функция зависит и от других переменных и увеличивается с увеличением числа электронов. Волновая функция зависит от  $3N$  переменных, где  $N$  - число атомов. Уравнение Шредингера утверждает, что энергия молекулы является функцией волновой функции. Определение волновой функции становится целью современной вычислительной химии.

Математически функционал обозначается следующим образом:

$$y = F[f(x)].$$

В этих обозначениях значение  $y$  само по себе зависит от другой функции. Первая функция  $f(x)$  становится входом для функционала, то есть функции функции.

В методе DFT энергия молекулы является функционалом электронной плотности. Электронная плотность является функцией трех переменных: x-позиции, y-позиции и z-позиции электронов. Независимо от числа электронов, функция электронной плотности всегда зависит только от этих трех чисел. Функционал ( $F$ ) электронной плотности дает нам энергию молекулы. Практическое преимущество этого заключается в том, что математика не выходит из-под контроля, хотя мы увеличиваем количество электронов.

Цель DFT теперь состоит в том, чтобы найти значение функционала  $F$ . Существуют несколько способов аппроксимации функционала. Ограничимся несколькими приближениями.

В 1960-х годах Коэнберг и Кон смогли использовать теорему Томаса-Ферми для разработки более подробной версии теории. Это в свою очередь было адаптировано Коном и Шэмом (1965) в практическую версию теории функционала плотности. Эта теория описывает математику электронных плотностей и их последующие корреляции с молекулярными энергиями следующим образом. Электронная энергия в DFT есть:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho],$$

$T[\rho]$  - кинетическая энергия,  $V_{\text{en}}[\rho]$  - потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий,  $V_{\text{ee}}[\rho]$  - энергия межэлектронных взаимодействий:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = V_{\text{Coul}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho],$$

$V_{\text{Coul}}[\rho]$  - энергия кулоновского взаимодействия электронов,  $V_{\text{xc}}[\rho]$  – обменно-корреляционная энергия. Каждый из этих членов является функцией функции плотности электронов, которая сама является функцией трех пространственных координат (x, y и z). Таким образом, каждый из вышеприведенных терминов – это функционал. Первые три могут быть определены достаточно хорошо, используя ab initio или полуэмпирические методы. Обменно-корреляционную энергию определить сложнее. Существует большое количество методов, которые пытаются вычислить эту энергию. Рассмотрим основные из них:

1. Методы, использующие приближение локальной плотности (LDA). LDA определяется на основе электронной плотности. Критическое предположение заключается в том, что для молекулы со многими электронами плотность равномерна по всей молекуле. Это не относится к молекулам, где электронная плотность явно неоднородна. Однако эта аппроксимация хорошо работает с зонными электронными структурами твердых тел.

2. Методы, которые объединяют расчеты электронной плотности с поправочным градиентным коэффициентом. Градиент в математике – это функция, которая измеряет скорость изменения какого-либо свойства. В этом случае градиент выглядит так, чтобы учесть неоднородность электронной плотности, и поэтому расчеты проводят с так называемой поправкой на градиент.

3. Методы, которые являются комбинацией приближения Хартри-Фока к обменной энергии и DFT приближения обменной энергии в сочетании с функционалом, который включает в себя электронную корреляцию. Эти методы известны как гибридные методы (2006 г.). Известным и распространенным является вид обменного функционала, называемый BLYP

(по именам его разработчиков Becke, Lee, Yang, Parr). Еще более широко распространено приближение B3LYP (трехпараметрический функционал Becke, Lee, Yang, Parr), которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока. Методы гибридных функционалов используют сумму обменной энергии, вычисленной по методу Хартри-Фока, и обменно-корреляционной энергии, полученной каким-либо другим способом, например, методом *ab initio*.

Обычно такие функционалы строятся как линейная комбинация обменного функционала  $E_X^{HF}$  и набора обменно-корреляционных функционалов, работающих с электронной плотностью. Постоянные в этих комбинациях подбираются из эксперимента, то есть, эти методы, в принципе, являются полуэмпирическими. Наиболее часто используется функционал B3LYP. Он определяется выражением:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

а = 0,2, б = 0,72, с = 0,81,  $E_X^{GGA}$  - функционал Беке,  $E_c^{GGA}$  - корреляционный функционал Ли, Янга и Парра.

Следует отметить, что как показывает практика, результаты расчетов DFT практически не уступают в точности результатам расчетов *ab initio*, в то время как время расчетов существенно сокращается. Необходимо указать, что при настоящем состоянии метода DFT невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими методами, в том числе неэмпирическими, или с результатами экспериментов. Поэтому в представляющей диссертации будут использованы расчеты как с привлечением DFT, так и с использованием неэмпирического метода MNDO.

Как правило, волновую функцию рассматривают в виде линейной комбинации простых функций, например, функций Гаусса, называемой базисом или базисным набором [142]. Каждая функция характеризуется некоторым числом подгоночных коэффициентов, обеспечивающих гибкость базиса. Чем больше число базисных функций, тем более точные решения

получаются. Однако, чем больше базисных функций, тем больше времени требуется для решения уравнения Шредингера.

Одним из первых был разработан минимальный базисный набор (1969, Р. Ф. Стюарт, Дж. Попл). В нем атомные орбитали слетеровского типа (STO, Slater-type orbitals) представлены в виде комбинации гауссовых функций. Например, в одном из наиболее известных наборе, называемом STO-3G, радиальная компонента экспоненциально убывает при удалении от ядра, на котором данная орбиталь центрирована. Однако, этот базис, несмотря на свою экономичность, имеет ряд недостатков, а именно, не подстраивает свой размер в зависимости от окружения атома и характеризуется сферическим распределением заряда. Это приводит к увеличению погрешность расчета при усложнении структуры. Позже было заявлено (Ф. Бойз, 1950), что STO могут быть представлены как линейная комбинация орбиталей гауссова типа (GTO, Gaussian-type orbitals), радиальная часть которых задаётся в виде гауссова распределения [143]. Базис GTO более удобен в расчётах ряда интегралов, поэтому в настоящее время базисы STO используются довольно редко.

Более совершенными являются так называемые валентно-расщепленные базисные наборы, в которых валентные орбитали описываются более чем одной базисной функцией. Они представляют АО в виде двух валентных функций одинаковой симметрии. Одна из них является более сжатой, а другая - диффузной. Название валентно-расщеплённых базисных наборов записывают в виде обозначения X-YZG, где X - количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции АО, Y и Z - показывают, что валентные орбитали состоят из двух базисных функций каждая, первая из которых представляет собой линейную комбинацию Y простых гауссовых функций, а вторая — Z простых гауссовых функций. То есть две цифры после дефиса подразумевают, что данный базис является валентно-расщеплённым. Наиболее распространенными базисами этого типа являются 3-21G и 6-31G.

Для дальнейшего совершенствования базисов были введены так называемые поляризационные базисные функции, которые нейтрализовали недостаток, суть которого состоит в том, что не всегда центр тяжести отрицательного заряда совпадает с центром ядрам атома. Наибольшее распространение среди поляризационных базисов получил базисный набор 6-31G\* [143].

Программные инструменты:

Методы DFT встроены в большинство пакетов программного обеспечения *ab initio*, в том числе GAMESS и Gaussian.

## **2.4 Модели нанотрубных систем, используемые в работе**

### **2.4.1 Молекулярный кластер**

Для расчетов структуры твердых тел, к которым могут быть отнесены и нанотубулярные структуры, являющиеся основным объектом исследования представленной диссертационной работы, часто используют молекулярные модели, в которых для получения характеристики структуры рассматривается небольшой фрагмент системы – так называемый молекулярный кластер [144]. На линии оборванных связей такого кластера помещают фиктивные атомы (так называемые псевдоатомы), которые учитывают влияние отсутствующих соседей граничных атомов кластера.

Необходимо отметить, что применение модели молекулярного кластера для расчетов должно быть обусловлено физической сущностью рассматриваемого явления. Например, к таким явлениям относится адсорбция, связанная с процессами на поверхности твердотельной системы, исследование примесей или дефектов структуры и др. [145,146]. В рамках таких моделей описываются с высокой степенью достоверности и точности важные локальные свойства систем, в том числе распределение электронной плотности, параметры взаимодействия выбранного атома с ближайшими соседями и т.п.

Для достаточно больших молекулярных кластеров одноэлектронные уровни образуют некие группы, которые условно можно считать аналогами валентной зоны и зоны проводимости кристалла в физике конденсированного состояния, а энергетическая щель между этими группами уровней может быть сопоставима с шириной запрещенной зоны.

#### **2.4.2 Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера**

Особой моделью нанотрубных систем можно назвать модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК), созданную группой Литинского А.О. и Запороцкой И.В. [4].

Для моделирования бесконечного кристалла обычно в этой модели рассматривают циклическую систему, в которой указывается радиус взаимодействия  $R_0$ , и при построении гамильтониана учитываются взаимодействия каждого атома с атомами, попадающими в сферу с этим радиусом.

Модель ИВ-КЦК адаптирована авторами к расчетам твердотельных систем полуэмпирическим методом MNDO-PM/3 [4]. Проводится последовательный учет электростатического взаимодействия так называемой расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) с остатком кристалла: по ионной составляющей РЭЯ встраивается в систему. Получается модель циклического кластера, встроенного в твердое тело. Эта модель хорошо описывает нанотрубулярные системы [4].

Для этой модели ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера матричные элементы оператора Хартри-Фока-Рутана с учетом потенциала

Маделунга (для учета остатка кристалла) имеют вид:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu' \nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \\ + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle \right] + \\ + \delta_{\mu\nu} \left[ V_A^{(\infty)} - V_A^{(I)} \right], \quad (2.4.1)$$

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle. \quad (2.4.2)$$

Полная энергия кластера определяется выражением:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} E^{\text{ion}} = \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} E^{\text{ion}} = \\ = \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} [E_1^{\text{ion}} + E_2^{\text{ion}}] = \\ = \frac{1}{2} \text{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{F}_0 + \mathbf{H}_0)] + \frac{1}{2} \sum_A^{(\text{РЭЯ})} \left[ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{\text{ion}} + q_A \cdot (-V_A^{(\infty)} + V_A^{(I)}) \right], \quad (2.4.3)$$

Это выражение можно использовать для оптимизации геометрии моделируемой нанотрубной системы, построения поверхности потенциальной энергии, отвечающей различным процессам, для вычисления барьеров переходов между стационарными состояниями и т.п.

## 2.5 Некоторые выводы

На основе анализа различных расчетных методов и моделей твердых тел для выполнения теоретических исследований структур и сорбционных свойств нанотубулярных систем были выбраны модели молекулярного кластера и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (в зависимости от локальности изучаемых процессов), примененные в рамках расчетных схем MNDO и DFT.

Для расчетов был использован базисный набор Дзета-дзета Валента 6-31G (определенный для атомов от H до Zn), в котором валентные атомные

орбитали (АО) состоят из двух частей - внутренней, более компактной, и внешней, более рассеянной. Аббревиатура 6-31G означает, что шесть примитивных гауссовских функций используются для описания основных орбиталей (не валентных электронов), а валентные s- и p-орбитали делятся на компактную часть, состоящую из трех гауссовских функций, и диффузную часть, которая представлена единственной функцией Гаусса [142]. Расчеты с использованием такого базиса воспроизводят с достаточной точностью различные энергетические параметры. Доказательством этому служат тесты, проведенные с использованием большого количества (299) экспериментальных значений энергии для молекул [143], таких как теплоты образования (148), потенциалы ионизации (85), значения сродства к электрону (58) и значения сродства к протону (7). Считается, что все эти экспериментальные результаты известны с точностью до 1 ккал/моль и выше. Было обнаружено, что расчеты дали стандартное отклонение 1,02 ккал / моль от этих значений. То есть расчетная точность оказалась сопоставимой с экспериментальной точностью [135]. К настоящему времени выполнены множество теоретических исследований углеродных нанотрубок с использованием гибридного функционала B3LYP и базового набора 6-31G [147-151]. Таким образом, можно утверждать, что выбор метода расчета и базового набора в рамках теории функционала плотности является правильным.

---

# ГЛАВА 3

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

В данной главе представлены результаты исследования механизмов влияния структурного модифицирования нанотубулярных структур на их сорбционную активность. Исследована внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении переходных металлов. Изучены способы структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок атомами бора и исследованы взаимодействия таких систем с атомарным водородом, выполненные с использованием моделей ионно-встроенного ковалентно-циклического и молекулярного кластеров и полуэмпирического расчетного метода MNDO. Обсуждается активность нанотрубок в отношении газофазных атомов. Представлены особенности поверхностной миграции протонов в борных тубулах.

### 3.1 Внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов

В монографии [4] был представлен механизм создания так называемых квантовых нанопроводов, полученных путем заполнения полости углеродных нанотрубок атомами щелочных и щелочноземельных металлов. Считая процесс заполнения нанотрубок результатом внутренней сорбционной активности УНТ, нам показалось интересным исследовать возможность внедрения атомов легких и переходных металлов в углеродные нанотрубки.

Для моделирования геометрической структуры нанотруб были использованы модели молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров с применением полуэмпирических схем MNDO и ее параметризации MNDO/PM3. Выбор модели зависел от поставленной задачи и физической сущности явлений. Так, модель ИВ-КЦК позволяет исследовать протяженные объекты и ее применение обеспечивает большую корректность решения задачи моделирования именно провода на основе

заполненной металлом УНТ. Модель молекулярного кластера (МК) позволила изучить процесс проникновения выбранных металлических атомов в полость нанотрубки через ее торец. Для УНТ использовалось приближение жесткой решетки, а внедряющийся атом обладал тремя степенями свободы. Длины межатомных связей в трубках полагались равными 1,44 Å. Рассмотрены нанотрубки типов «кресло» и «зигзаг» (6, 6), (12, 12), (6, 0) и (12, 0). В полости тубуленов внедрялись атомы алюминия Al и никеля Ni [152].

### *Внедрение атомов алюминия в однослойные углеродные нанотрубки*

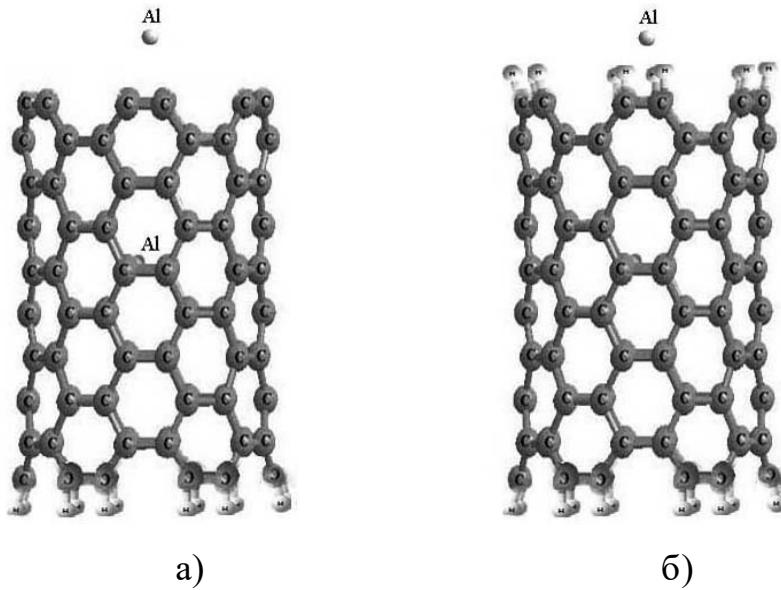
Для моделирования процесса проникновения атома Al в полость однослойных углеродных нанотрубок через одну из ее границ была использована модель полубесконечной трубы. Соответствующий МК состоял из четырех слоев углеродных гексагонов, одна граница замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были использованы атомы водорода, а другая либо оставалась открытой (незамкнутой), либо насыщалась модифицирующими атомами водорода (рис. 3.1.1). Атом алюминия двигался по направлению продольной оси нанотрубки с шагом 0,1 Å и проникал в ее полость. Выполненные расчеты позволили построить энергетические кривые процесса (рис. 3.1.2, 3.1.3). Основные характеристики процессов приведены в таблице 3.1.1.

В результате выполненного анализа полученных данных установлено, что на пути первого внедряющегося в нанотрубки с открытой границей атома (рис. 3.1.2, а) имеется потенциальный барьер (обозначим его величину как  $E_{акт}$ ), преодолеть который можно классическим (1) и туннельным (2) способами. В способе 1 необходимо увеличение энергии атома для преодоления точки максимума. Доля атомов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, может быть найдена по формуле [153]:

---


$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.



**Рис. 3.1.1.** Модели молекулярных кластеров углеродных нанотрубок (6, 6) с атомами алюминия: а) проникновение двух атомов через открытую границу; б) проникновение через границу, насыщенную атомами водорода.

Для способа 2 вероятность прохождения частицы массы  $m$  через потенциальный барьер высотой  $E_{\text{акт}}$  и характерной полушириной  $d$  (или туннелирования):

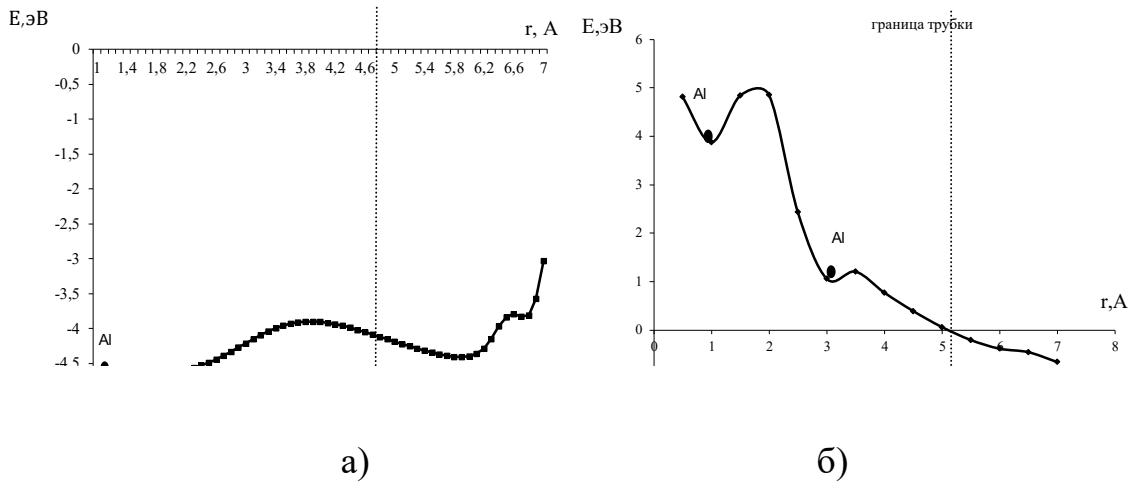
$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi d(E_{\text{акт}} - 1.5kT)}{h} \sqrt{\frac{2m}{E_{\text{акт}}}}\right). \quad (3.2)$$

Доля атомов алюминия, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера высотой  $E_{\text{акт}} = 3,9$  эВ, по формуле (3.1), составляет  $\alpha \sim 10^{-20}$ . Тогда для частицы массы  $44,8 \cdot 10^{-27}$  кг (масса алюминия) вероятность прохождения через барьер высотой  $E_{\text{акт}}$  и полушириной  $d = 2,4$  Å (формула (3.2)) будет равна  $w \sim 10^{-8}$  с<sup>-1</sup>. Сравнение полученных значений позволяет сделать вывод, что в нашем случае внедрения атома алюминия преодоление им потенциального барьера происходит способом туннелирования (2).

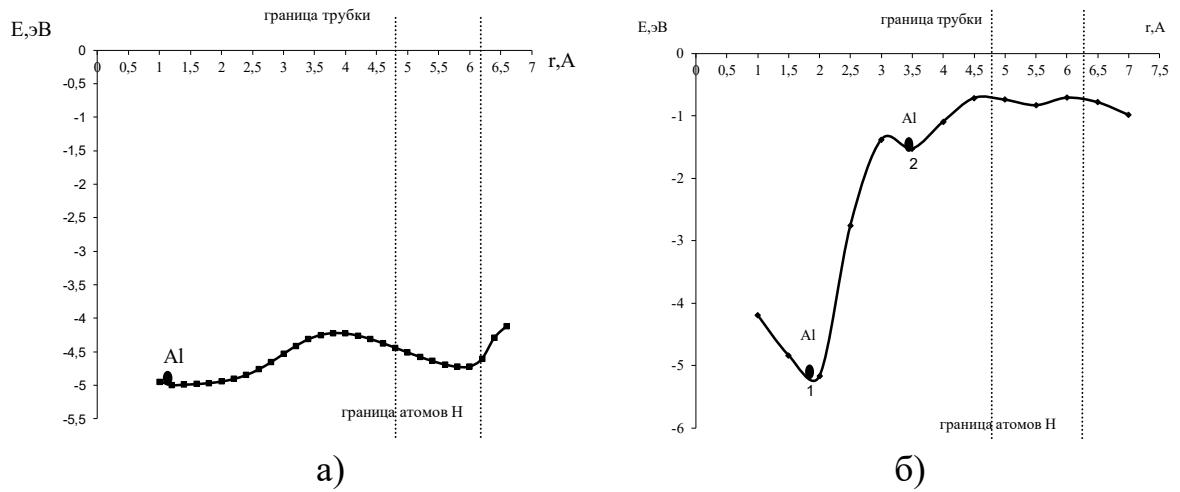
Далее мы рассмотрели внедрение второго атома алюминия в полость нанотрубки, в которой уже находится первый атом Al. Процесс

моделировался аналогичным образом. В процессе оптимизированных расчетов первый внедренный атом обладал тремя степенями свободы. Оказалось, что внедрение второго металлического атома приводит к нарушению стабильности первого: минимум на энергетической кривой, характеризующий состояние первого атома алюминия, оказывается в области положительных значений (рис. 3.1.2, б).

Далее был изучен процесс проникновения атомов алюминия в нанотрубку (6, 6) через границу, насыщенную атомами Н. Энергетические кривые этих процессов приведены на рис. 3.1.3. Определено, что в результате образуются устойчивые и с одним, и с двумя внедренными атомами, что, очевидно, связано с усилением капиллярного эффекта за счет кулоновского взаимодействия при краевой модификации, вызывающей появление зарядов на краевых атомах водорода. Процесс проникновения металлических атомов в полость УНТ также сопровождается преодолением потенциальных барьеров, при этом для первого внедряющегося Al доля атомов  $\alpha \sim 10^{-22}$  и вероятность прохождения частицы через барьер  $w \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а для второго -  $\alpha \sim 10^{-5}$  и  $w \sim 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Отсюда следует вывод, что и в этом случае процесс проникновения алюминия в трубку осуществляется способом туннелирования. Анализ геометрии наносистемы показал, что расстояние между атомами алюминия соответствует параметру решетки кристаллического алюминия и равно 2 Å (табл. 3.1.1). Это доказывает, что атомы металла объединены в полости УНТ в единую кристаллическую систему, то есть налицо создание структуры, которая может быть названа квантовым проводом.



**Рис. 3.1.2.** Энергетические кривые процессов внедрения атомов алюминия в УНТ (6, 6) с открытой границей: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.



**Рис. 3.1.3.** Энергетические кривые процессов внедрения атомов алюминия в УНТ (6, 6) через насыщенную атомами водорода границу: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

Далее была изучена УНТ (6, 6), полость которой заполнена атомами алюминия. Поскольку интерес представляло исследование системы типа «квантовый провод», то есть протяженной системы, то целесообразно было

использовать модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера. Атомы металла находились в полости трубы в устойчивых положениях, определенных ранее с применением модели молекулярного кластера (табл. 3.1.1). В результате были построены спектры одноэлектронных состояний для рассмотренных интеркалированных систем (рис. 3.1.4), анализ которых обнаружил формирование групп уровней энергии, которые могут считаться аналогами валентной зоны и зоны проводимости, разделенных запрещенной энергетической щелью. Основной вклад в нижнюю вакантную молекулярную орбиталь, которую условно можно назвать дном зоны проводимости, и в состояния валентной зоны вносят энергетические уровни, соответствующие 2p-атомным орбиталям (АО) атомов углерода и 2s- и 2p-АО атомов алюминия. Интеркалирование нанотрубок (6, 6) атомами Al вызывает уменьшение ширины запрещенной щели (таблица 3.1.2), величина которой может быть определена как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярными орбиталями.

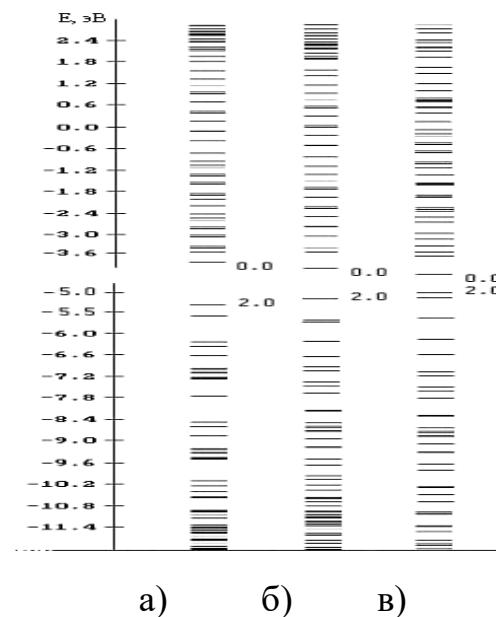
**Таблица 3.1.1.** Основные характеристики процессов внедрения атомов алюминия в полость углеродных нанотрубок (6, 6) через открытую или насыщенную атомарным водородом границу:  $r_{\text{инт}}$  – расстояние устойчивого положения атомов Al в полости трубы;  $E_{\text{акт}}$  – высота потенциального барьера;  $E_{\text{инт}}$  – энергия устойчивого положения атома алюминия в полости (так называемая энергия интеркалирования).

Модификация границы УНТ	Кол-во атомов Al	$r_{\text{инт}}$ , Å	$E_{\text{акт}}$ , эВ	$E_{\text{инт}}$ , эВ
нет	1	1,1	0,60	-4,68
	Два атома:			
	1-ый атом	1,1	3,1	3,5
	2-ой атом			1,06 3,87

Насыщена атомами Н	1	1,4	0,72	-4,99		
	Два атома:					
	1-ый атом	2-ой атом	1,7	3,5	0,43	-5,24 -1,52

**Таблица 3.1.2.** Некоторые характеристики интеркалированной атомами алюминия углеродной нанотрубки (6, 6):  $q$  – заряды на атомах алюминия;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны.

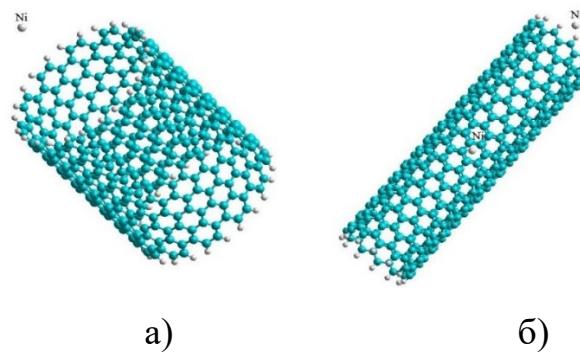
Кол-во атомов алюминия	$q$	$\Delta E_g$ , эВ
1	0,98	2,01
2	0,98	1,33
3	0,99	0,88



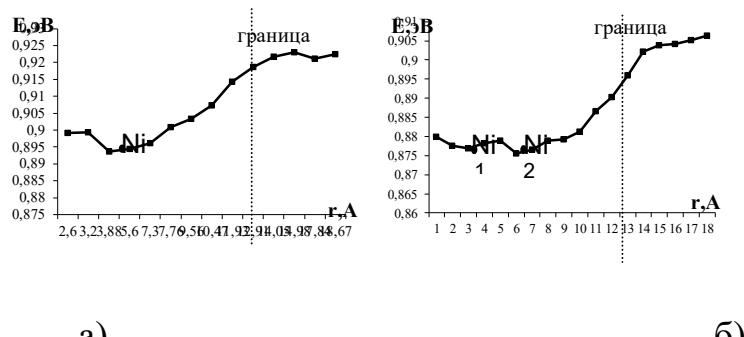
**Рис. 3.1.4.** Одноэлектронные энергетические спектры углеродной нанотрубки (6, 6), заполненной: а) одним атомом алюминия; б) двумя атомами алюминия; в) тремя атомами алюминия. Обозначение 2.0 относится к верхнему занятому уровню, 0.0 – в нижнему вакантному.

## ***Внедрение атомов никеля в однослойные углеродные нанотрубки***

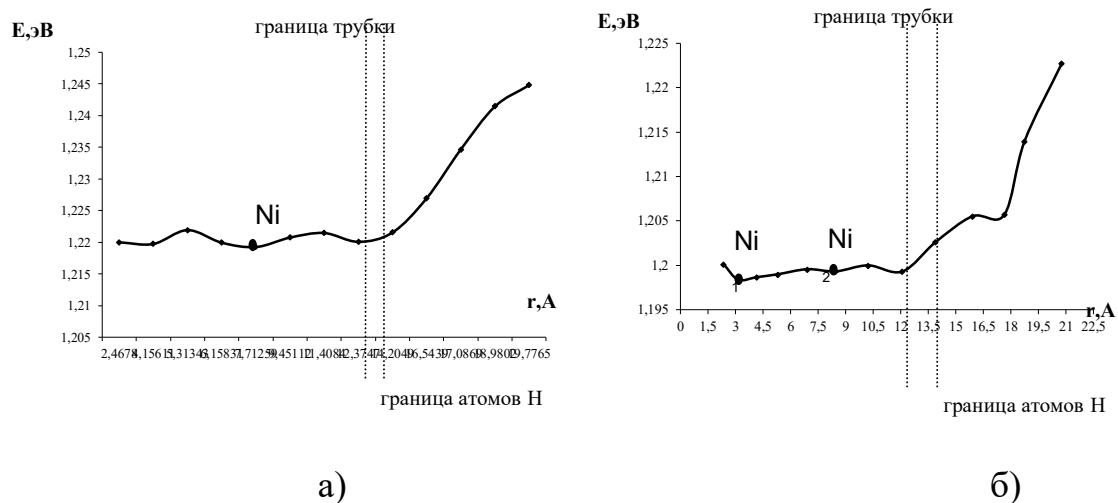
Для дальнейшего изучения эффективности внутренней сорбции, способствующей созданию нанопроводов, нами были смоделированы процессы заполнения однослойных углеродных нанотрубок (12, 12) и (12, 0) атомами никеля (рис. 3.1.5). Молекулярные кластеры нанотрубок содержали 8 слоев гексагонов вдоль продольной оси тубуlena. Также, как и в случае внедрения атомов алюминия, одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, а другая либо оставалась открытой (незамкнутой), либо насыщалась модифицирующими атомами водорода. Моделирование осуществлялось пошаговым перемещением атома никеля вдоль продольной оси кластера (шаг перемещения составлял 0,1 Å) и проникновением его в полость нанотрубки. Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых установил, что проникновение атомов Ni в нанотрубку (12, 0) происходит безбарьерно для обоих вариантов состояния ее границы, однако образующиеся комплексы метастабильны - минимум энергии находится в области положительных значений энергии (рис. 3.1.6, 3.1.7). Состояние внедренных атомов никеля в полости УНТ (12, 12) устойчиво для обоих вариантов границы нанотрубки (рис. 3.1.8, 3.1.9). Проникновение обоих атомов Ni в открытую УНТ происходит безбарьерно, энергии интеркалирования для них равны  $E_{\text{инт1}} = 4,29$  эВ и  $E_{\text{инт2}} = 4,30$  эВ, а расстояние между атомами  $r_{Ni-Ni} = 3,85$  Å. При этом атомы никеля разделены потенциальным барьером высотой 4,23 эВ (рис. 3.1.8). Проникновение второго атома Ni не изменяет устойчивости всей системы в отличие от случая внедрения второго атома алюминия в полость нанотрубки.



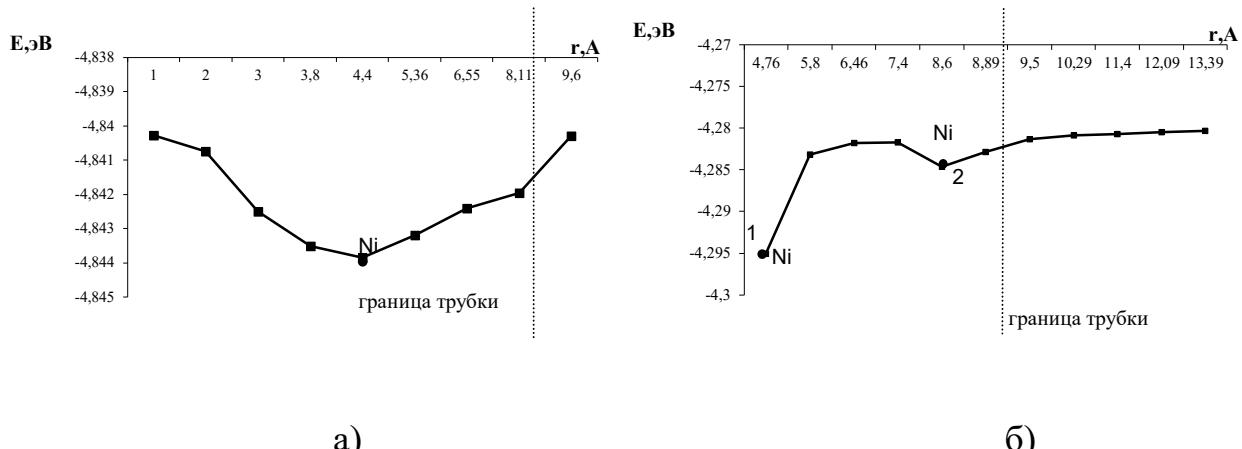
**Рис. 3.1.5.** Модель процесса внедрения атомов никеля в полость УНТ через границу, насыщенную атомарным водородом: а) нанотрубка (12, 12); б) нанотрубка (12, 0).



**Рис. 3.1.6.** Энергетические кривые процессов проникновения атомов Ni в УНТ (12, 0) с открытой границей: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

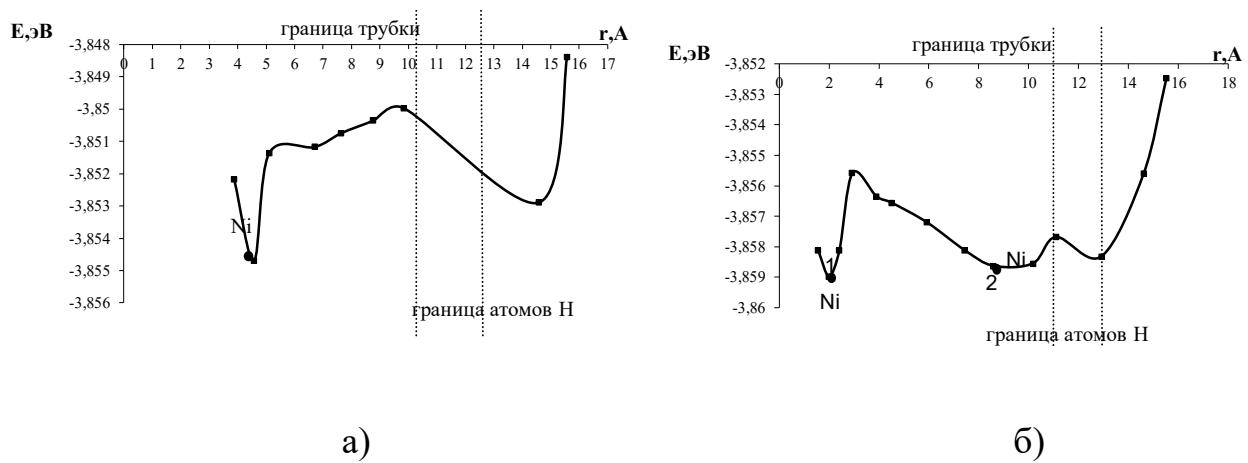


**Рис. 3.1.7.** Энергетические кривые процессов проникновения атомов Ni в УНТ (12, 0) с границей, насыщенной водородом: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.



**Рис. 3.1.8.** Энергетические кривые процессов проникновения атомов Ni в УНТ (12, 12) с открытой границей: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

При проникновении в УНТ (12, 12), граница которой насыщена атомами водорода, атом никеля преодолевает маленький потенциальный барьер высотой 0,03 эВ, энергия интеркалирования для него  $E_{\text{инт1}} = 3,85$  эВ. Второй атом при внедрении преодолевает барьер 0,01 эВ,  $E_{\text{инт2}} = 3,86$  эВ. Расстояние между атомами никеля  $r_{Ni-Ni} = 6,61$  Å (рис. 3.1.9).



**Рис. 3.1.9.** Энергетические кривые процессов проникновения атомов Ni в EYN (12, 12) с границей, насыщенной водородом: а) внедряется первый атом; б) внедряется второй атом.

Выполненные расчеты показали, что процессы заполнения полости углеродных трубок атомами никеля как через открытую границу, так и через насыщенную атомами водорода происходят практически безбарьерно. Атомы устойчиво располагаются на расстоянии 5 Å от границы, причем наличие на границе трубы атомов водорода способствует более активному проникновению атомов Ni в полость. Также как и в случае алюминия, присутствие в полости УНТ атомов никеля приводит к уменьшению ширины запрещенной щели за счет появления уровней, выполненных АО никеля, в запрещенной зоне, характерной для «полых» нанотрубок, что свидетельствует об изменении характера проводимости этих наносистем в сторону металлизации. Наши исследования доказали возможность создания нанопроводов малого диаметра на основе углеродных нанотрубок при заполнении их атомами алюминия и никеля, что обусловлено внутренней сорбционной активностью УНТ. Это приводит к созданию так называемых квантовых проводов, в которых за счет наноразмеров появляются новые магнитные и электрические эффекты. Подобные системы могут найти широкое применение вnanoэлектронике. Результаты нашей теоретической работы хорошо согласуются с проведенными ранее неэмпирическими исследованиями углеродных нанотрубок, заполненных атомами переходных металлов [154]. В настоящее время экспериментально получены углеродные тубулены, заполненные атомами различных металлов [155].

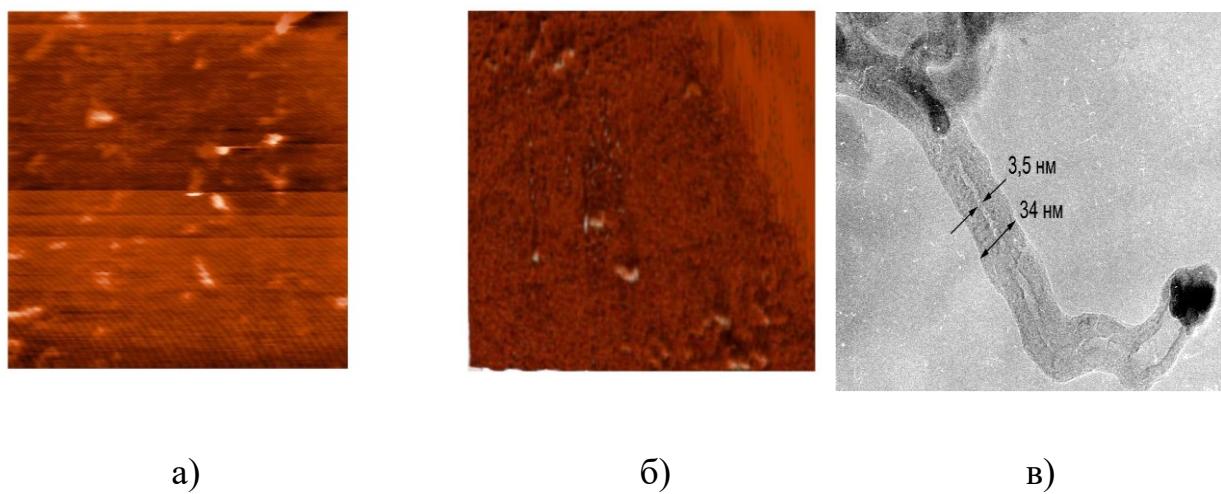
### ***Экспериментальное подтверждение возможности интеркалирования углеродных нанотрубок металлами***

В подтверждение полученных нами теоретических результатов был осуществлен синтез углеродных нанотрубок с помощью отечественной установки CVDomna (г. Зеленоград), предназначеннной для получения УНТ методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси. Нами были выполнены экспериментальные исследования процесса роста

УНТ с применением следующих катализаторов, не входящих в перечень типовых для установки CVDomna [156,157]:

1. *Никель-хромовый катализатор* (массовая доля никеля - не менее 48 %, массовая доля оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - не менее 27 %).
2. *Пористый оксид алюминия, напитанный дихлоридом гексааммоний-никеля.*

В результате проведённых экспериментов на катализаторе 1 был получен большой объём нанотрубок. Катализатор 2 обеспечил рост нанотрубок в пористых матрицах. Выполненный анализ получаемого материала с использованием просвечивающей и атомно-силовой микроскопии (рис. 3.1.10) обнаружил, что в полости нанотрубок находится частица металла, входящего в состав катализатора, а именно, алюминий и никель (в зависимости от типа используемого катализатора). Эти результаты доказывают факт капиллярного всасывания атомов легких и переходных металлов в углеродные нанотрубки, что, в свою очередь, является следствием внутренней сорбционной активности УНТ в отношении металлических атомов.



**Рис. 3.1.10.** Изображения углеродных нанотрубок с металлическими частицами: а) 2D-изображения атомно-силовой микроскопии, б) 3D-изображения атомно-силовой микроскопии, в) изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

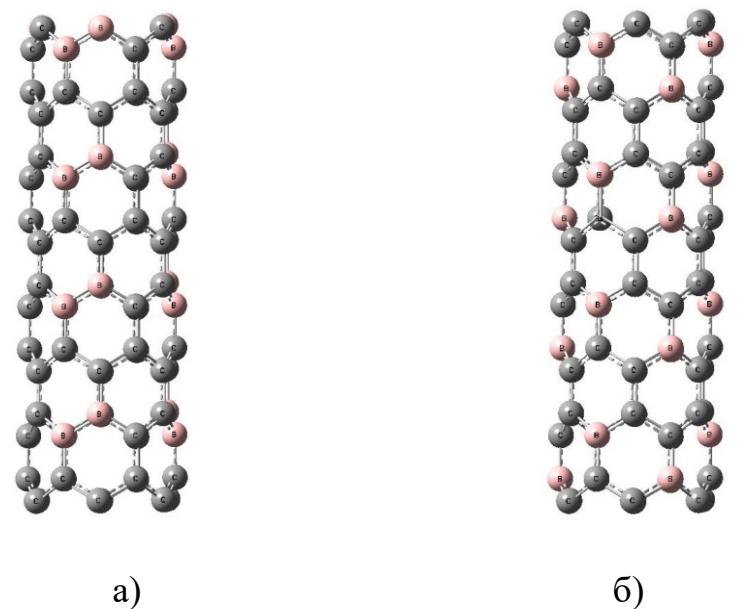
### **3.2 Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида $BC_3$**

Одним из способов структурного модифицирования углеродных нанотрубок является замещение части атомов углерода поверхности на другие атомы. В частности, возможно создание так называемых бороуглеродных нанотрубок  $BC_n$ ,  $n = 1, 3, 5$ , где часть атомов углерода замещены в пределах гексагона на один или несколько атомов бора. Таким образом могут быть сконструированы бороуглеродные слои и бороуглеродные нанотрубки нанотрубки различных конфигураций:  $BC$  нанотрубки,  $BC_3$  нанотрубки или  $BC_5$  нанотрубки. Замещение части атомов углерода атомами бора изменяет тип проводимости таких структурно-модифицированных нанотрубок, которые могут быть отнесены к классу полупроводников, независимо от их типов, диаметров и хиральности [158,313-318], в отличие от чисто углеродных нанотруб. Очевидно, изменение поверхности приведет к изменению сорбционной активности таких структурно-модифицированных тубулярных систем. Поэтому исследование влияния такого модифицирования на сорбционные свойства нанотрубок представляет собой интересную задачу, которая решалась в процессе наших исследований.

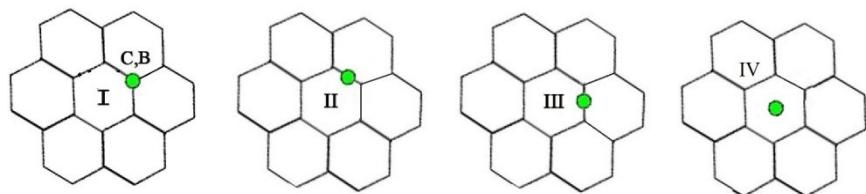
#### **3.2.1 Механизм адсорбции атомарного водорода на поверхности $BC_3$ нанотрубок**

Как показали теоретические исследования [22,159-163], возможно существование бороуглеродных нанотрубок вида  $BC_3$  двух типов – так называемых типов А и Б, различающихся расположением замещающих атомов бора на поверхности нанотрубки (рис. 3.2.1). Мы изучили механизмы адсорбции атомарного водорода на внешней поверхности этих нанотруб и сравнили полученные результаты с результатами изучения процесса адсорбции Н на поверхности УНТ [159-163,312,323]. Для молекулярных

кластеров  $\text{BC}_3$ -нанотруб (6, 0) двух типов были исследованы четыре варианта расположения атома водорода относительно их поверхности (рис. 3.2.2): I) над атомом бора или углерода, II) над центром связи между атомами, расположенной под углом к продольной оси нанотрубки, III) над центром связи между атомами, параллельной продольной оси, IV) над центром гексагона поверхности. В исследованиях других авторов [4] рассматривались аналогичные варианты расположения атома водорода над поверхностью углеродных нанотрубок, что обеспечивает корректность проведения сравнительного исследования.



**Рис. 3.2.1.** Молекулярные кластеры  $\text{BC}_3$  нанотрубок (6, 0): а) тип А взаимной ориентации атомов С и В; б) тип Б взаимной ориентации атомов С и В.



**Рис. 3.2.2.** Варианты расположения атома водорода относительно поверхности нанотрубок.

Для варианта I ориентации процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) атома Н к атомам бора или углерода поверхности BC<sub>3</sub>-нанотрубок вдоль нормали к продольной оси тубулена. Анализ энергетических кривых этих процессов (рис. 3.2.3) обнаружил, что адсорбция возможна на поверхности УНТ обоих типов структурного модифицирования бором. Электронная плотность переносится от атома водорода на атомы поверхности тубулена. Однако система, состоящая из бороуглеродной нанотрубки типа Б и атома водорода, расположенного над атомом углерода, метастабильна (рис. 3.2.3, б). Присоединение атома Н к поверхности BC<sub>3</sub>-нанотруб проходит безбарьерно, в отличие от адсорбции водорода на поверхности чисто углеродных (немодифицированных) тубуленов (см. таблицу 3.2.1) [4]. То есть, модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с получением нанотрубки конфигурации BC<sub>3</sub> способствует усилинию сорбционной активности УНТ для варианта присоединения атомарного водорода к узловым атомам поверхности тубулена.

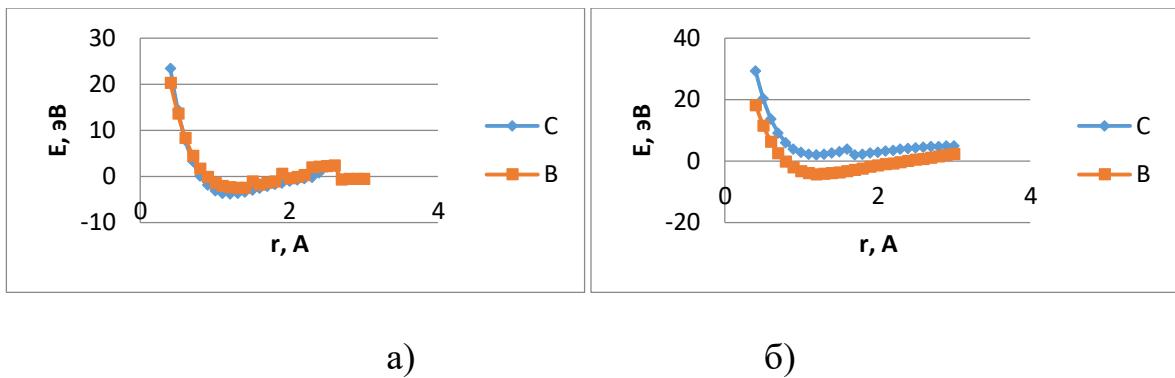
Процессы адсорбции Н для вариантов II и III расположения атома водорода относительно поверхности нанотрубки вида BC<sub>3</sub> также моделировались путем пошагового приближения водорода к выбранным точкам поверхности: либо к связям между атомами (С - С, С - В, В - В), либо к связям, лежащим под углом к продольной оси нанотрубки (связь С - В(1)) или параллельно ей (С - В(2)). В результате расчетов были построены энергетические кривые процессов для двух вариантов ориентации и двух типов рассматриваемых нанотрубок (рис. 3.2.4), анализ которых установил, что адсорбция водорода возможна для обоих вариантов II и III двух типов нанотрубок, причем реализуется химическая адсорбция. Расстояние адсорбции  $r_{ad} = 1,3$  Å и  $r_{ad} = 1,2$  Å для связей С - В(1) и С - В(2) нанотрубки типа А, соответственно. Для трубки типа Б энергия адсорбции для атома Н, расположенного над центром связи С – С, является наименьшей и

увеличивается для случая адсорбции над связями, содержащими бор (табл. 3.2.2). Наибольшее значение энергии соответствует варианту расположения атома водорода над центром В - В связи нанотрубки типа Б.

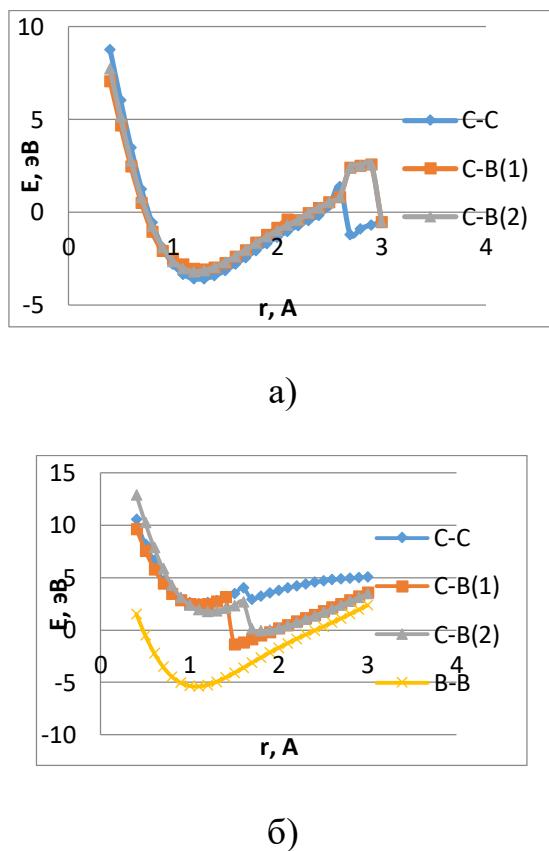
**Таблица 3.2.1.** Сравнительная таблица основных характеристик адсорбции атома Н на поверхности углеродных и бороуглеродных ВС3 нанотрубок для варианта расположения над узловыми атомами гексагонов:  $r_{\text{ад}}$  - расстояние адсорбции,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции,  $E_{\text{акт}}$  - энергия активации (высота потенциального барьера).

	Атом поверхности	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{адс}}, \text{эВ}$	$E_{\text{акт}}, \text{эВ}$
С-трубка	C	1,12	1,7	2,2
ВС3-трубка, тип А	C	1,2	2,45	-
	B	1,3	2,37	-
ВС3-трубка, тип Б	C	1,2	2,09	-
	B	1,2	4,12	-

Для варианта IV ориентации атома Н относительно поверхности нанотруб типов А и Б атом водорода приближался (с шагом 0,1 Å) к центру гексагона (рис. 3.2.5). Расчеты установили, что атом водорода адсорбируется над центром гексагона с образованием стабильного комплекса для нанотрубки типа А, однако для достижения устойчивого состояния ему необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 2,71 эВ.



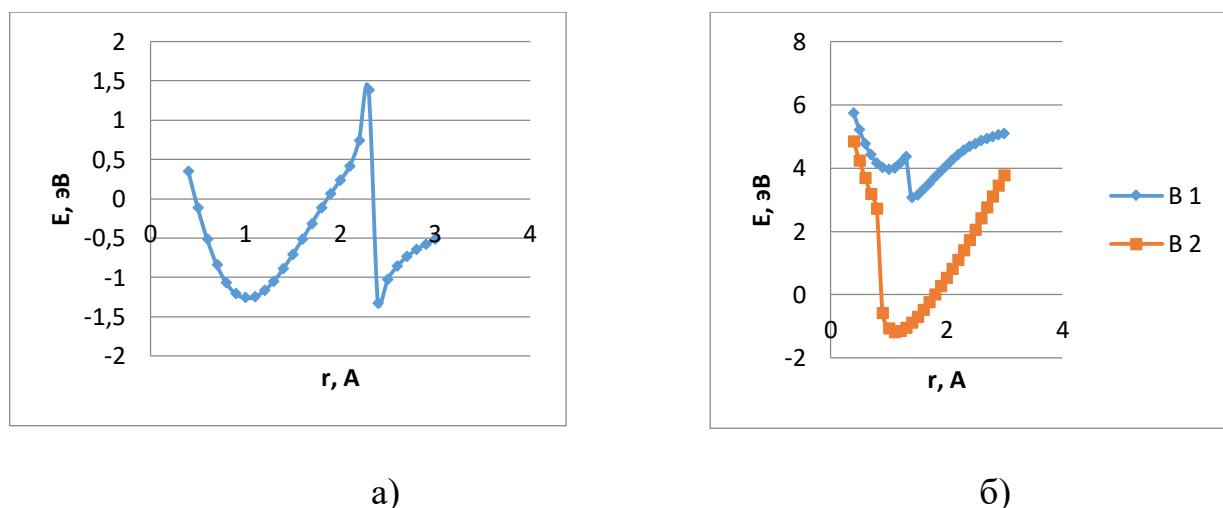
**Рис. 3.2.3.** Энергетические кривые процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок для варианта I (над атомами): а)  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа А; б)  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа Б.



**Рис. 3.2.4.** Энергетические кривые процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок для варианта II (над центром связи): а)  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа А; б)  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа Б.

Для (6, 0)  $\text{BC}_3$  нанотрубки типа Б адсорбция Н для варианта IV также возможна. Но результаты расчетов обнаружили различия в механизмах адсорбции над центрами гексагонов, содержащих различное число атомов

бора (рис. 3.2.5, б). При ориентации атома Н над гексагоном, содержащим один атом бора, образуется метастабильная система (минимум на кривой находится в области положительных значений энергии). Для случая, когда адсорбция водорода происходит над центром гексагона с двумя атомами бора на поверхности трубы типа А и Б реализуется адсорбция на расстояниях  $r_{\text{ад}} = 1,0 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{ад}} = 1,1 \text{ \AA}$ , соответственно. Энергия адсорбции составляет  $E_{\text{ад}} = 1,26 \text{ эВ}$  для НТ типа А и  $E_{\text{ад}} = 1,18 \text{ эВ}$  для НТ типа Б. Для трубы типа Б процесс присоединения атома водорода происходит безбарьерно, в отличие от трубы типа А, где атом Н сначала адсорбируется на расстоянии  $r_{\text{ад}} = 2,5 \text{ \AA}$  (физическая адсорбция), а затем, преодолев потенциальный барьер высотой 1,4 эВ, попадает во второй минимум на расстоянии  $r_{\text{ад}} = 1,0 \text{ \AA}$  (химическая адсорбция). В таблицах 3.2.2 и 3.2.3 приведены основные энергетические характеристики и геометрические параметры рассмотренных процессов.



**Рис. 3.2.5.** Энергетические кривые процесса адсорбции атома водорода на внешней поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок для варианта III (над центром гексагона): а) нанотрубки А типа; б) нанотрубки Б типа, кривая с обозначением В1 - над центром гексагона с одним атомом бора, В2 - с двумя атомами бора.

**Таблица 3.2.2.** Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок типа А для различных вариантов ориентации Н:  $E_{\text{ад}}$  - энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $Q_A$  - эффективные заряды на атомах (по Малликену).

	метод	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	$Q_A$
Над атомом В	MNDO	1,3	2,37	0,11
	DFT	1,3	1,09	0,20
Над атомом С	MNDO	1,2	3,77	0,17
	DFT	1,2	2,45	0,22
Над центром связи С-С	MNDO	1,2	3,59	0,24
	DFT	1,3	1,09	0,30
Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,3	3,06	0,22
	DFT	1,3	0,80	0,26
Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,2	3,2	0,19
	DFT	1,2	1,63	0,23
Над центром гексагона	MNDO	1,0	1,26	0,51
	DFT	1,0	1,02	0,61

**Таблица 3.2.3.** Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхности  $BC_3$  нанотрубок типа Б для различных вариантов ориентации Н:  $E_{ад}$  - энергия адсорбции;  $r_{ад}$  – расстояние адсорбции;  $Q_A$  - эффективные заряды на атомах (по Малликену).

	метод	$r_{ад}, \text{ \AA}$	$E, \text{ эВ}$	$Q_A$
Над атомом В	MNDO	1,2	4,12	-0,09
	DFT	1,2	1,90	-0,14
Над атомом С	MNDO	1,2	2,09	0,16
	DFT	1,2	0,04	0,21
Над центром связи С-С	MNDO	1,0	2,59	0,16
	DFT	1,0	0,04	0,20
Над центром связи С-В(1)	MNDO	1,5	1,40	0,05
	DFT	1,5	0,06	0,08
Над центром связи С-В(2)	MNDO	1,8	0,07	0,15
	DFT	1,8	0,11	0,12
Над центром связи В-В	MNDO	1,1	5,40	0,02
	DFT	1,1	0,16	0,05
Над центром гексагона с одним атомом бора	MNDO	1,4	3,06	0,21
	DFT	1,4	0,03	0,23
Над центром гексагона с двумя атомами бора	MNDO	1,1	1,18	-0,21
	DFT	1,1	0,05	-0,19

Для всех вариантов ориентации атома Н анализ геометрии модифицированных  $BC_3$  нанотрубок показал, что существенной деформации их поверхности при адсорбции водорода не происходит, в отличие от адсорбции водорода на внешней поверхности углеродных тубуленов [4]. То есть, модификация поверхности УНТ замещающими атомами бора обеспечивает стабильность формы тубуленов при сорбционных процессах. Для  $BC_3$  нанотрубок типа А наличие атомов бора вблизи точек присоединения водорода не влияет на величину энергии адсорбции, в отличие от нанотрубок типа Б. В этих нанотрубах имеются гексагоны, содержащие два соседствующих атома бора. Когда атом Н адсорбируется над центром гексагона, содержащего два атома бора, или над центром связи В-В, то процесс присоединения становится энергетически более выгодным по сравнению с другими вариантами (табл. 3.2.3, рис. 3.2.5).

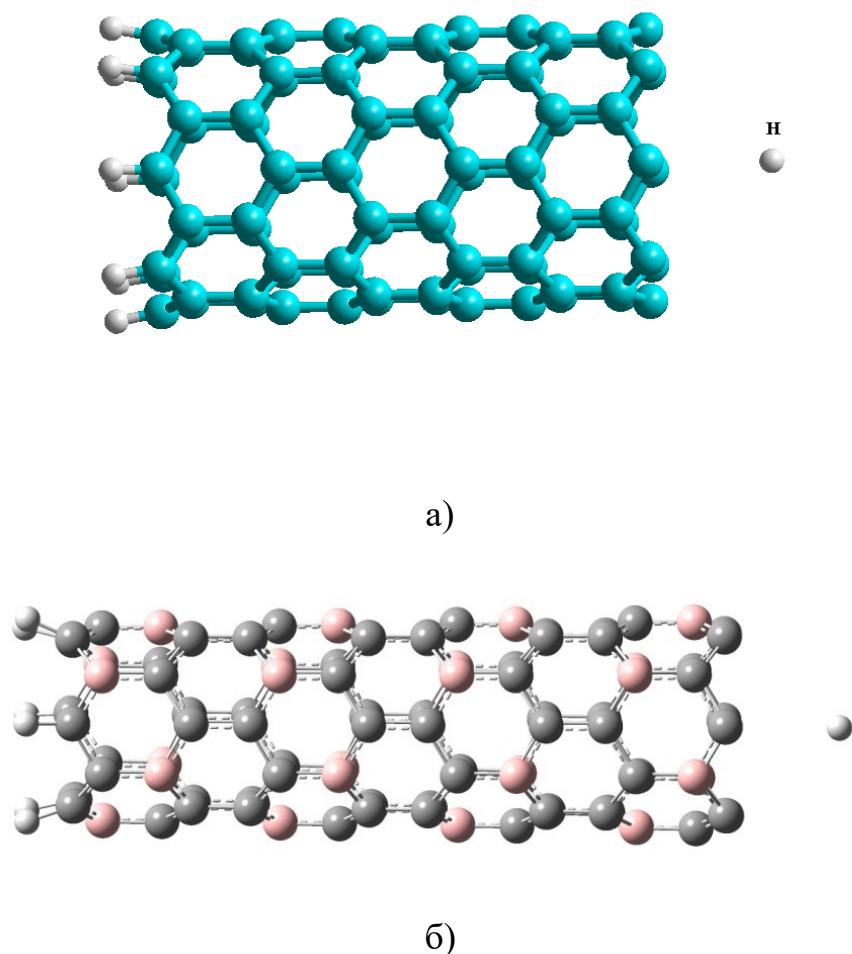
Для обоих типов  $BC_3$  нанотрубок и для всех вариантов ориентации атома Н происходит перенос электронной плотности от атома водорода к атомам поверхности.

Анализ одноэлектронных спектров показал, что АО водорода попадают в валентную зону комплекса.

### **3.2.2 Исследование влияния структурного модифицирования УНТ замещающими атомами бора на процессы внутренней сорбции атома водорода в $BC_3$ -нанотрубках**

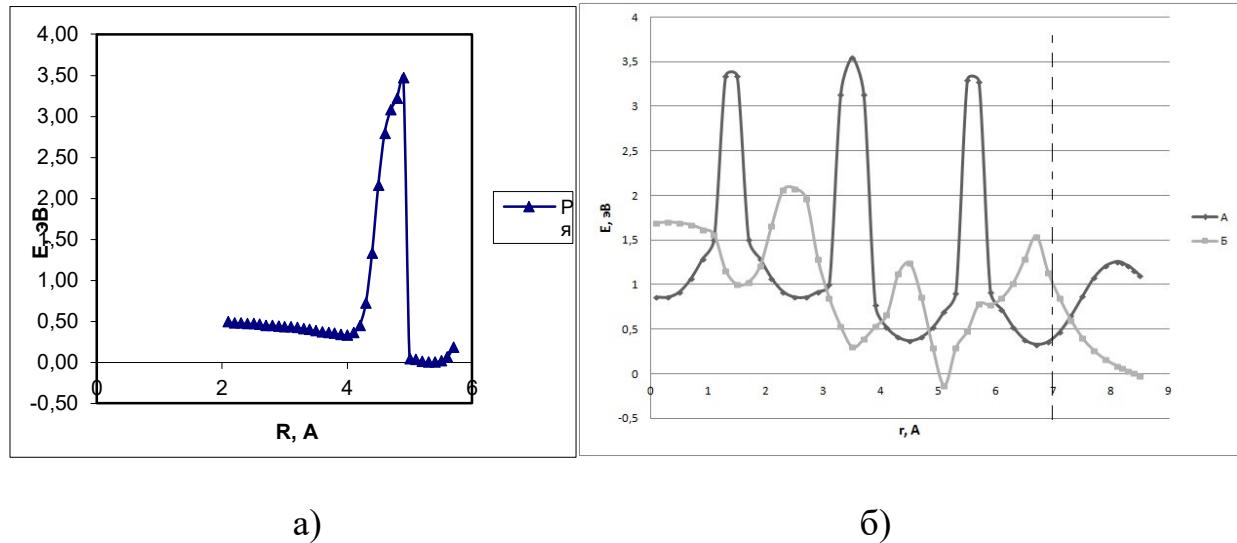
Наличие внутренней полости в  $BC_3$ -нанотрубках обеспечивает возможность существования внутренней сорбции в них. Для выяснения влияния на процесс проникновения атомарного водорода в полость таких нанотрубок нами были выполнены теоретические исследования механизма заполнения немодифицированный углеродных нанотрубок [164] и УНТ, поверхность которых была структурно модифицирована атомами бора

атомом Н [165]. В обоих случаях моделирования атом водорода приближался к открытой границе нанотрубок вдоль их продольной оси и проникал в ее полость через открытую границу, в то время как вторая граница была замкнута псевдоатомами, чтобы обеспечить реализацию модели полубесконечной нанотрубки. Расчеты выполнялись с использованием метода MNDO и модели молекулярного кластера. Модель молекулярного кластера углеродной нанотрубки (6, 0) с внедряющимся атомом водорода представлена на рис. 3.2.6, а, а нанотрубки ВС<sub>3</sub> типа А – на рис. 3.2.6, б.



**Рис. 3.2.6.** Модели процесса проникновения атома водорода капиллярным способом: а) в углеродную нанотрубку (6, 0), б) в ВС<sub>3</sub>-нанотрубку (6, 0) типа А.

В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процессов проникновения атомарного водорода в нанотрубки, приведенные на рис. 3.2.7.



**Рис. 3.2.7.** Энергетические кривые процесса проникновения атомарного водорода в полость нанотрубок (6, 0) через открытую границу: а) углеродная нанотрубка, б) бороуглеродная ВС<sub>3</sub> нанотрубка, пунктиром показана граница трубы.

Анализ результатов показывает, что при внедрении внутрь немодифицированной УНТ атом Н должен преодолеть барьер  $E_{\text{акт}} = 3,43$  эВ. При этом скачок потенциала приходится на границу трубы. Для модифицированной бором нанотрубки при внедрении в полость атом Н должен преодолеть барьер 2,56 эВ для нанотрубки типа А и 1,41 эВ для трубы типа Б, находящиеся на расстояниях 1,1 Å и 0,2 Å от границы нанотрубки, соответственно. Сравнение показывает, что высоты потенциальных барьеров на пути внедряющегося в полость ВС<sub>3</sub> нанотрубки атома водорода ниже, чем при его проникновении в полость чисто углеродного тубулена. То есть структурное модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора стимулирует внутреннюю сорбцию нанотрубок.

При дальнейшем движении атома водорода в полости  $\text{BC}_3$  нанотрубки энергетические кривые для типов А и Б бороуглеродных тубуленов различны. Так, для нанотрубки типа А на кривой присутствуют чередующиеся минимумы и максимумы, причем минимумам соответствует прохождение атома водорода в области цепочки атомов поверхности, а барьеры появляются при прохождении атома Н в области центров гексагонов. Для нанотрубок типа Б механизм таков: после преодоления потенциального барьера атом водорода попадает в минимум, находящийся на расстоянии 1,9 Å от границы трубы, которое находится на середину второго от открытой границы слоя гексагонов; далее на расстоянии 2,5 Å от границы находится барьер высотой 1,37 эВ, после преодоления которого атом Н вновь попадает в минимум, но, поскольку этот минимум находится в области положительных значений энергии, то такое состояние системы метастабильно. То есть, устойчивым будет положение атомарного водорода на расстоянии 1,9 Å от границы бороуглеродной нанотрубки типа Б.

Используя формулы (3.1) и (3.2), была выполнена оценка возможности реализации классического и туннельного вариантов преодоления потенциальных барьеров атомов водорода. Доля атомов водорода, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, при температуре  $T = 1000$  К оказалась равной  $\alpha_A = 1,26 \cdot 10^{-13}$  (для  $\text{BC}_3$ -нанотрубки типа А) и  $\alpha_B = 7,69 \cdot 10^{-8}$  (для  $\text{BC}_3$ -нанотрубки типа Б). Число частиц массой  $m$ , присоединившихся к поверхности трубы за единицу времени (скорость реакции), можно найти, используя выражение (в приближении, что каждое столкновение приводит к положительному результату – захвату атома водорода):

$$v_s = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha$$

где  $n$  – концентрация атомов Н, масса атома водорода  $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг. При описанных выше условиях скорость реакции по порядку величины будет

равна  $v_{sA} \sim 10^{-10} n$  (для нанотрубки типа А);  $v_{sB} \sim 10^{-4} n$  (для нанотрубки типа Б).

Тогда для давления 300 торр, взятого из эксперимента, была оценена концентрация атомарного водорода по формуле  $n = p/kT$ . Она оказалась равной  $n \sim 10^{19} \beta \text{ см}^{-3}$ , где  $\beta$  – доля атомов водорода в идеальном газе. Энергия связи молекулы  $H_2$  составляет 4,75 эВ. Считаем для простоты, что диссоциация молекулы водорода происходит за счет столкновения с другими молекулами, когда ее энергия становится сравнимой с энергией связи. Отсюда получаем  $\beta \sim 10^{-24}$ . Тогда концентрация атомарного водорода  $n \sim 10^{-5} \text{ см}^{-3}$ , а скорость реакции  $V_{sA} \sim 2,13 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-2}$ ;  $V_{sB} \sim 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-2}$  для нанотрубок типов А и Б, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс заполнения атомарным водородом модифицированной бором УНТ – процесс довольно медленный.

Второй способ преодоления потенциального барьера для частиц, обладающих средней энергией при заданной температуре, – туннельный. Доля атомарного водорода составляет по-прежнему  $\beta \sim 10^{-24}$ . Вероятность туннелирования можно определить по формуле квазиклассического приближения, аппроксимируя потенциальный барьер квадратичным потенциалом [166]:

$$E(R) = E_{akt} - \frac{K(R - R_{akt})^2}{2},$$

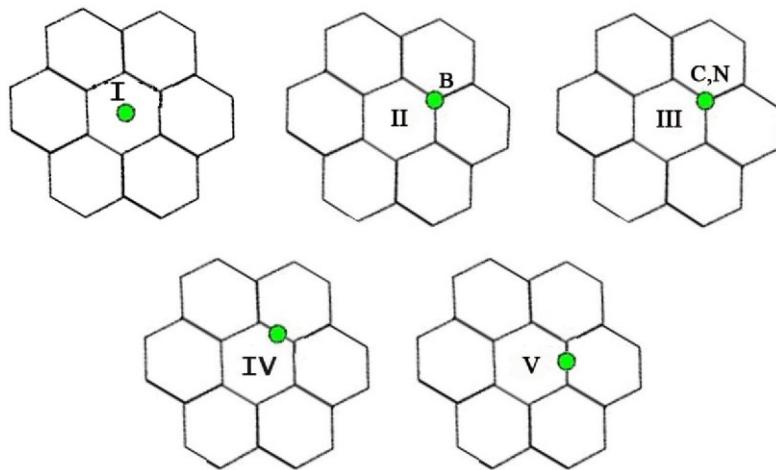
где  $K = 2(E_{akt} - E_0)/d^2$  – коэффициент, определяемый из граничных условий  $E(R) = E_0$ ;  $d$  – характерная полуширина потенциального барьера;  $E_0 = (3/2)kT$  – кинетическая энергия атома водорода. Тогда вероятность прохождения частицы массы  $m$  через квадратичный потенциальный барьер высотой  $E_{akt}$  и характерной полушириной  $d$  будет определяться следующей формулой:

$$w \approx \exp\left(-\frac{\pi d(E_{akm} - 1.5kT)}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E_{akm}}}\right).$$

Из рисунка рис. 3.2.7 определяем характерную полуширину барьера: для нанотрубки типа А  $d_A = 0,4 \cdot 10^{-10}$  м, а для типа Б  $d_B = 1,3 \cdot 10^{-10}$  м. Тогда значение вероятности для них:  $\omega_A \sim 10^{-3} \text{с}^{-1}$  и  $\omega_B \sim 10^{-7} \text{с}^{-1}$ . Анализ результатов расчета показывает, что при заполнении нанотрубок атомарным водородом путем их проникновения через открытую границу преодоление барьера на его пути с большей вероятностью осуществляется классическим способом, при этом более активно происходит заполнение бороуглеродной нанотрубки типа Б. Сравнение же со случаем проникновения атомарного водорода в полость чисто углеродных нанотрубок показывает, что модификация поверхности УНТ замещающими атомами бора приводит к уменьшению потенциального барьера на его пути, то есть одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок является способ структурного модифицирования атомами бора.

### **3.2.3 Сорбция атомарного кислорода на поверхности ВС<sub>3</sub> нанотрубки**

Был изучен механизм сорбции атомарного кислорода на поверхности бороуглеродного тубулена ВС<sub>3</sub> типа (6, 0) [167-169]. Исследованы следующие варианты расположения атома О (рис. 3.2.8): I - над центром гексагона поверхности, II, III - над атомами бора, или углерода, или азота нанотруб, IV, V - над серединой связи между ближайшими атомами поверхности.



**Рис. 3.2.8.** Варианты ориентации атома кислорода относительно поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубки на примере бороуглеродного гексагона.

Во всех случаях процесс моделировался пошаговым приближением атома кислорода с шагом 0,1 Å к выбранной точке адсорбции вдоль нормали к продольной оси нанотрубки. В результате были построены энергетические кривые процессов, анализ которых привел к формированию сводной таблицы для всех вариантов ориентации – таблицы 3.2.4.

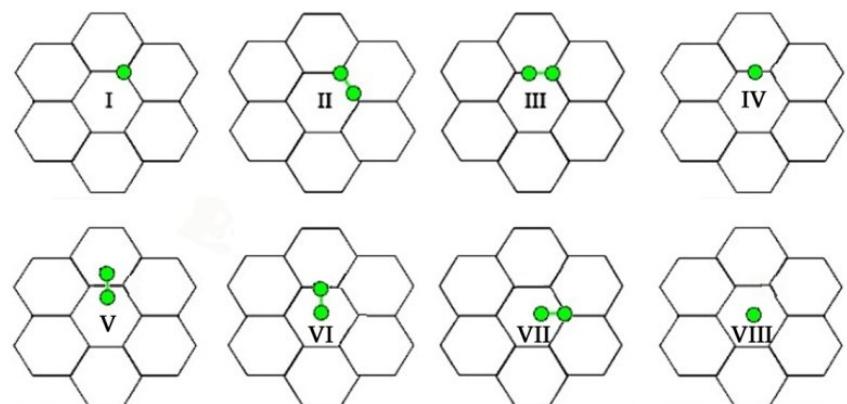
**Таблица 3.2.4.** Основные характеристики процессов адсорбции атомарного кислорода на поверхности бороуглеродных  $\text{BC}_3$  нанотрубок типа А для пяти (I – V) вариантов ориентации атома О относительно поверхности:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции.

	I	II	III	IV	V
$r_{\text{ад}}, \text{Å}$	2,5	2,8	2,9	2,7	2,9
$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	5,67	6,71	7,96	6,57	7,94

Анализ геометрии полученных в результате адсорбции комплексов обнаружил, чтоаемых адсорбционных комплексов показал увеличение длин связей В - С или С - С в окрестности адсорбированного в среднем на 5%. Для всех вариантов электронная плотность переносится от атома кислорода на атомы поверхности нанотрубки, при этом заряд на атоме кислорода составил  $Q_0 = 0,06$ , на атомах бора  $Q_B = 0,65$ , на атомах углерода  $Q_C = -0,54$ . Можно утверждать, что сорбционная активность модифицированных бором углеродных нанотрубок вида  $BC_3$  обусловлена, наряду со слабым вандерваальсовым, и возникающим кулоновским взаимодействием.

### 3.2.4 Сорбция молекулярного кислорода на поверхности $BC_3$ нанотрубки

Далее нами изучен процесс присоединения молекулы кислорода к бороуглеродной нанотрубке  $BC_3$  (6, 0) типа А [170]. Рассмотрены восемь вариантов (I – VIII) ориентации  $O_2$  относительно поверхности, изображенные на рис. 3.2.9. В качестве основной модели была выбрана модель молекулярного кластера нанотрубки, оборванные связи награницах которой замкнуты псевдоатомами водорода. Моделирование сорбции осуществлялось пошаговым приближением молекулы к выбранным центрам поверхности.



**Рис. 3.2.9.** Различные варианты ориентации молекулы кислорода относительно поверхности  $BC_3$  нанотрубок на примере бороуглеродного гексагона.

Выполненные расчеты для варианта I взаимодействия молекулы и ВС<sub>3</sub> тубулены позволили построить энергетическую кривую процесса. Отсутствие минимума на кривой доказал невозможность адсорбции молекулярного кислорода в этом случае. Для варианта II молекула пошагово приближалась к поверхности нанотрубки параллельно связи В - С. Анализ полученной в результате выполненных расчетов энергетической кривой установил возможность адсорбции кислорода в этом случае (расстояние адсорбции  $r_{\text{ад}} = 1,7 \text{ \AA}$ , энергия адсорбции  $E_{\text{ад}} = -11,34 \text{ эВ}$ ). Однако на пути молекулы имеется потенциальный барьер высотой 3,5 эВ. Для варианта III ориентации молекулы кислорода относительно поверхности нанотрубки адсорбция также реализуется, при этом  $E_{\text{ад}} = -11,59 \text{ эВ}$  и  $r_{\text{ад}} = 1,5 \text{ \AA}$ , а высота барьера 1,4 эВ. Для варианта IV реализуется физическая адсорбция молекулы кислорода на поверхности бороуглеродной нанотрубки, а варианта V адсорбция вообще невозможна, как и для варианта VII. Для вариантов VI и VIII адсорбционный комплекс «молекула О<sub>2</sub> – нанотрубка ВС<sub>3</sub>» образуется, но в последнем случае молекуле необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 3,2 эВ. Основные геометрические и энергетические характеристики данных процессов представлены в таблице 3.2.5. Следует отметить, что высоты потенциальных барьеров на пути молекулы кислорода во всех случаях невелики, поэтому возможно их преодоление даже за счет тепловой энергии  $kT$ .

**Таблица 3.2.5.** Энергии и расстояния адсорбции молекулярного кислорода на поверхности ВС<sub>3</sub> нанотрубки типа А для реализуемых вариантов ориентации молекулы.

	II	III	IV	VI	VIII
$r_{\text{ад}}, \text{ \AA}$	1,7	1,5	2,7	1,9	1,7
$E_{\text{ад}}, \text{ эВ}$	11,34	11,59	13,03	9,80	10,44

### 3.2.5 Бороуглеродные $BC_3$ трубы, интеркалированные атомами металлов

Известно, что углеродные нанотрубки обладают внутренней сорбционной активностью по отношению к металлам. Это доказывалось как выполненными экспериментальными работами, так и теоретическими исследованиями, в том числе, выполненными нами и описанными в п. 3.2.1 [171]. Возникает вопрос: как влияет структурное модифицирование УНТ замещающими атомами бора на это свойство? Для ответа на него нами был изучен механизм заполнения полости бороуглеродных нанотрубок атомами металлов калия, натрия, лития и алюминия и исследовано электронное строение полученных сорбционных комплексов [172-176].

Моделирование процесса заполнения  $BC_3$  нанотрубок атомами лития, алюминия, калия и натрия осуществлялось с использованием модели молекулярного кластера нанотрубки (8, 0) типов А и Б, в которых одна граница была открыта, а оборванные связи на другой замыкались псевдоатомами. На рисунке 3.2.10 в качестве примера приведены модели заполнения нанотрубок атомами Li и Al. Атомы металлов пошагово приближались к открытой границе и проникали в полость нанотрубки. Была определена так называемая энергия интеркалирования, вычисленная как разность энергий заполненной атомами трубы и суммарной энергией «пустой» нанотрубки и изолированного металлического атома. Энергетические кривые, описывающие процесс, представлены на рис. 3.2.11, анализ кривых показал, что процессы проникновения для разных атомов неодинаковы: атом лития внедряется в полость безбарьерно, при этом для нанотрубки типа Б устойчивым положением является точка внутри тубуlena, удаленная на 2,2 Å от границы нанотрубки (рис. 3.2.11, б).

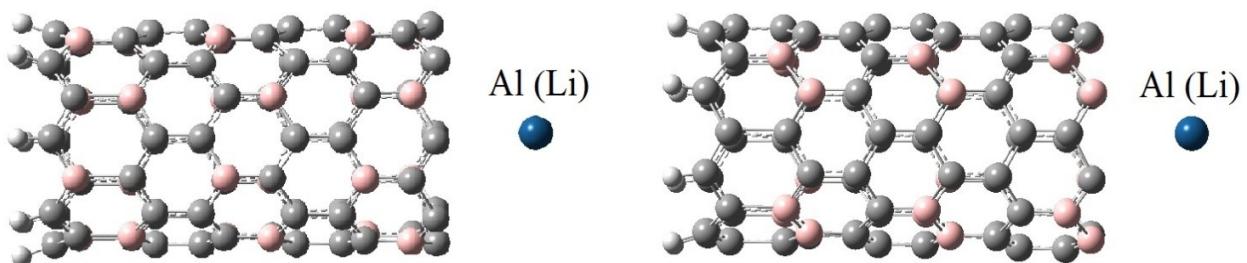
При исследовании процесса внедрения атома алюминия в полость  $BC_3$  нанотрубок обоих типов было обнаружено, что для попадания в тубулен атому необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 2 эВ (рис. 3.2.11, а). Для нанотрубки типа А расстояние стабильного положения атома в трубке равно 1,2 Å от границы, а для типа Б – 0,8 Å. На энергетических кривых существует ряд минимумов, характеризующих устойчивые состояния атома металла в полости нанотрубки, но для их достижения атому Al необходимо преодолеть достаточно большой барьер высотой ~ 6 эВ для обоих типов нанотруб, что заставляет предположить малую вероятность попадания атома Al в нанотрубку малого диаметра ( $d_{(8,0)} = 6,35$  Å). В случае  $BC_3$ -нанотрубки типа А барьер, который необходимо преодолеть атому, равен 2 эВ для атомов калия и натрия, а для трубы типа Б барьер равен 5 эВ для калия и 10 эВ для натрия. Преодоление таких барьеров требует больших энергетических затрат, поэтому этот процесс маловероятен. Во всех случаях на атомах металлов сосредоточены положительные заряды, что указывает на увеличение числа основных носителей в нанотрубках. Результаты расчетов представлены в таблице 3.2.6, 3.2.7.

Сравнение процессов заполнения полости немодифицированных бором углеродных нанотрубок (см. п. 3.2.1) установило, что модификация замещающими атомами бора изменяет сорбционную активность нанотруб. Внедрение атома алюминия в полость  $BC_3$  тубулена - безбарьерный процесс, в то время как внедрение алюминия в немодифицированную углеродную нанотрубку происходит с преодолением небольшого потенциального барьера (порядка 0,5 эВ). Но с другой стороны, энергия интеркалирования (или энергия стабильного положения металлического атома Al в полости бороуглеродной нанотрубки типа А (-0,57 эВ) существенно ниже этой же энергии для углеродной нанотрубки (-4,89 эВ).

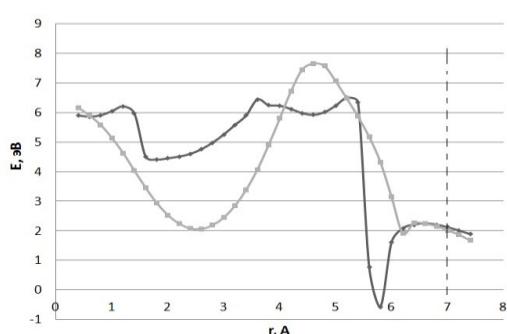
Анализ ширины запрещенной зоны, вычисленной как разность между энергиями верхней занятой молекулярной орбитали и нижней вакантной МО,

показал, что присутствие атомов металлов в полости нанотрубки способствует уменьшению  $\Delta E_g$ , то есть к металлизации полученной структуры (см. табл. 3.2.5).

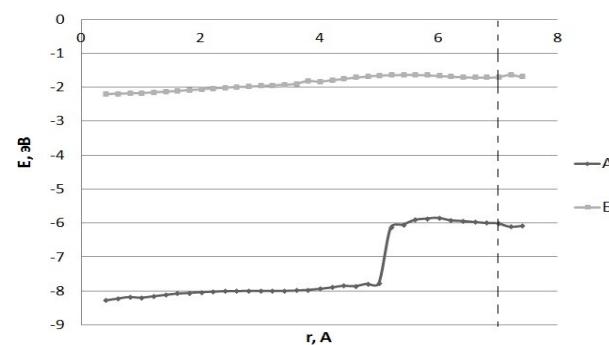
Таким образом, можно считать, что структурная модификация поверхности углеродной нанотрубки замещающими атомами бора с образованием тубулярной структуры типа  $BC_3$  незначительно изменяет внутреннюю сорбционную активность УНТ.



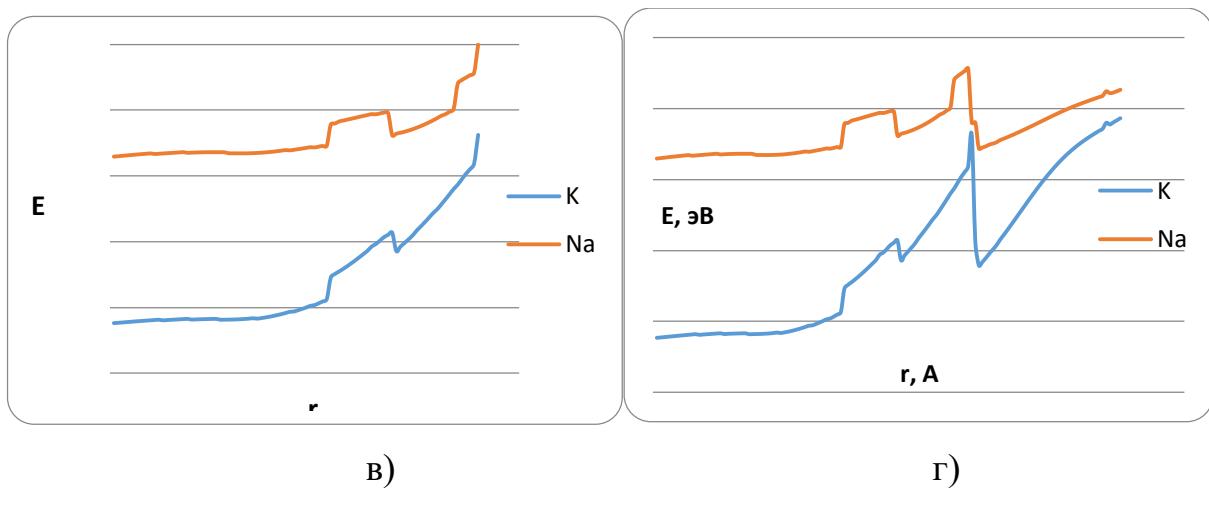
**Рис. 3.2.10.** Молекулярные кластеры бороуглеродных нанотрубок (8, 0), в которую внедряются атомы Al или Li: а) трубка типа А; б) трубка типа Б.



а)



б)



**Рис. 3.2.11.** Энергетические кривые процесса проникновения атомов в  $\text{BC}_3$  нанотрубку (8, 0): а) атома алюминия, б) атома лития; в) атомов калия и натрия в бороуглеродную  $\text{BC}_3$  нанотрубку (8, 0) типа А; г) атомов калия и натрия в бороуглеродную  $\text{BC}_3$  нанотрубку (8, 0) типа Б.

**Таблица 3.2.6.** Основные характеристики процесса внедрения атомов лития и алюминия в бороуглеродные тубулены (8, 0) типов А и Б:  $E_{\text{инт}}$  – энергия интеркалирования;  $r_{\text{инт}}$  – оптимальное положение металлических атомов в полости трубок, отсчитываемое от границы тубулены;  $q$  – заряды на атомах Al и Li;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели бороуглеродной нанотрубки с внедренными металлами;  $\Delta E_{g(\text{tube})}$  – ширина запрещенной зоны чистой  $\text{BC}_3$  нанотрубки.

	Тип А		Тип Б	
	Al	Li	Al	Li
$E_{\text{инт}}, \text{эВ}$	-0,57	-8,00	1,92	-2,00
$r_{\text{инт}}, \text{Å}$	1,2	2,2	0,8	вся трубка
$q$	0,9	0,6	0,9	0,6
$\Delta E_g, \text{эВ}$	1,93	0,1	1,00	0,3
$\Delta E_{g(\text{tube})}, \text{эВ}$	1,42		1,13	

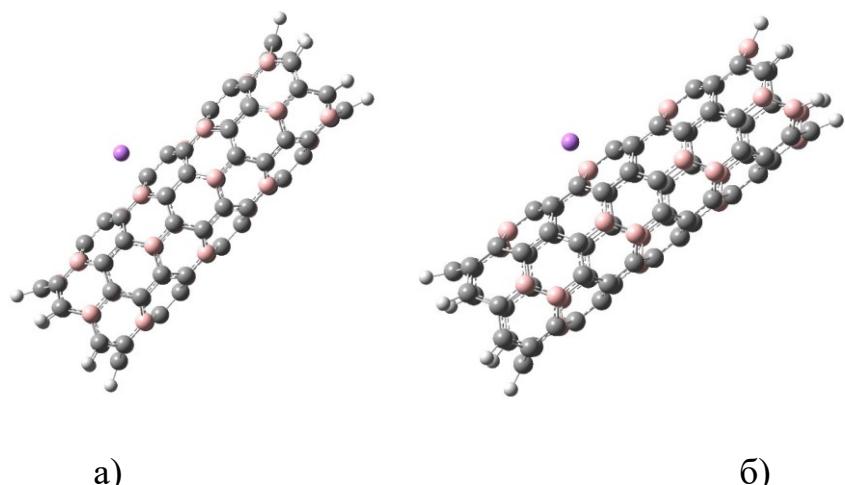
**Таблица 3.2.7.** Энергии интеркалирования при внедрении атомов калия и натрия в полость бороуглеродных тубуленов (8, 0) типов А и Б.

	Тип А		Тип Б	
	K	Na	K	Na
$E_{\text{инт, эВ}}$	-15,36	-6,79	-16,07	-7,76

### 3.2.6 Механизмы поверхностного взаимодействия бороуглеродных $\text{BC}_3$ нанотруб с атомами металлов

В работе [4] представлены результаты исследования электронно-энергетического строения однослойных УНТ, к поверхности которых присоединялись металлические атомы щелочных металлов. Сравним эти результаты с результатами исследований поверхностного взаимодействия модифицированных замещающим бором  $\text{BC}_3$  нанотрубок с этими атомами [177-181].

Мы изучили механизмы взаимодействия атомов металлов лития, натрия и калия с поверхностью  $\text{BC}_3$  нанотрубок (6, 0). На рис. 3.2.12 представлены кластеры  $\text{BC}_3$  тубуленов с двумя вариантами взаимной ориентации атомов углерода и бора (типы А и Б нанотруб) с присоединенным к их внешней поверхности атомом лития.

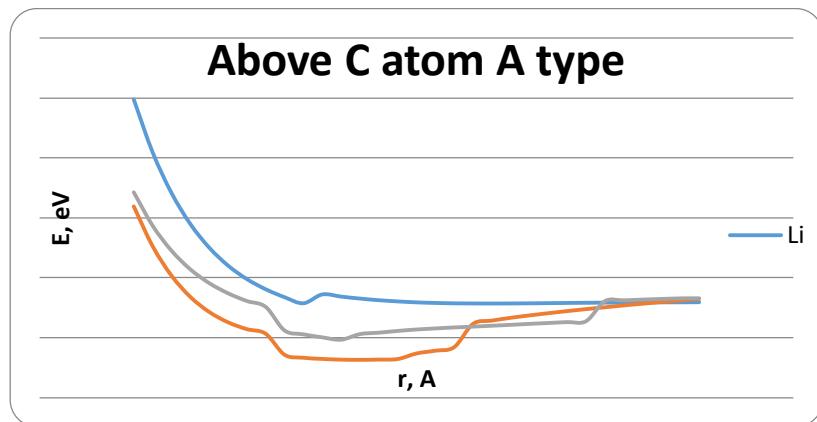


**Рис. 3.2.15.** Молекулярные кластеры бороуглеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки (6, 0) с присоединяющимся атомом лития: а) тип А нанотрубки; б) тип Б нанотрубки.

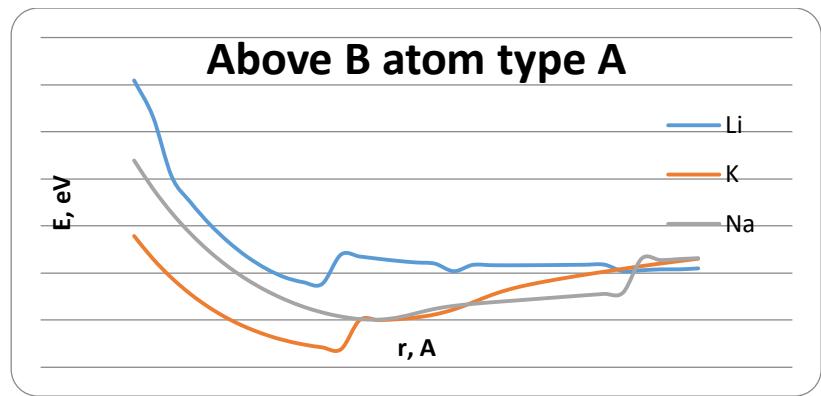
Атомы Li, K, Na присоединялись к атому С или В поверхности, находящемуся в середине кластера нанотрубки. Металлические атомы пошагово приближались к выбранному центру поверхности вдоль нормали к оси нанотрубки, проходящей условно через атом бора или углерода. В результате расчетов были построены энергетические кривые этих процессов. На всех кривых имеется минимум энергии, иллюстрирующий факт адсорбции атомов на поверхности BC<sub>3</sub> тубуленов с образованием стабильных адсорбционных комплексов (рис. 3.2.16 - 3.2.19). Энергия адсорбции вычислялась как разность полных энергий комплекса и невзаимодействующих нанотрубки плюс соответствующего атома металла:

$$E_{\text{ад}} = E_{\text{ад.к.}} - (E_{\text{туб}} + E_{\text{Ме}})$$

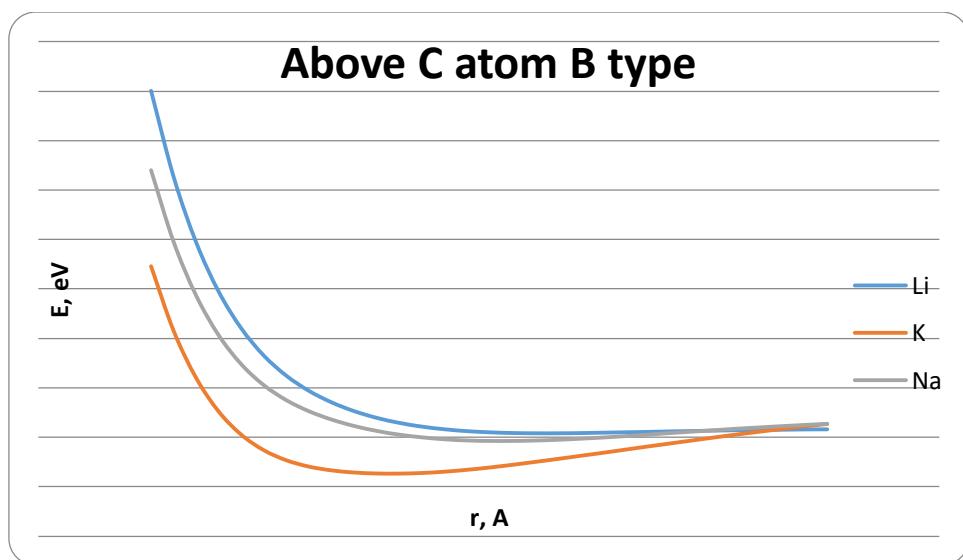
Значения энергий адсорбции E<sub>ад</sub> атомов Li, K, Na и соответствующих расстояний адсорбции r<sub>ад</sub> приведены в таблице 3.2.8.



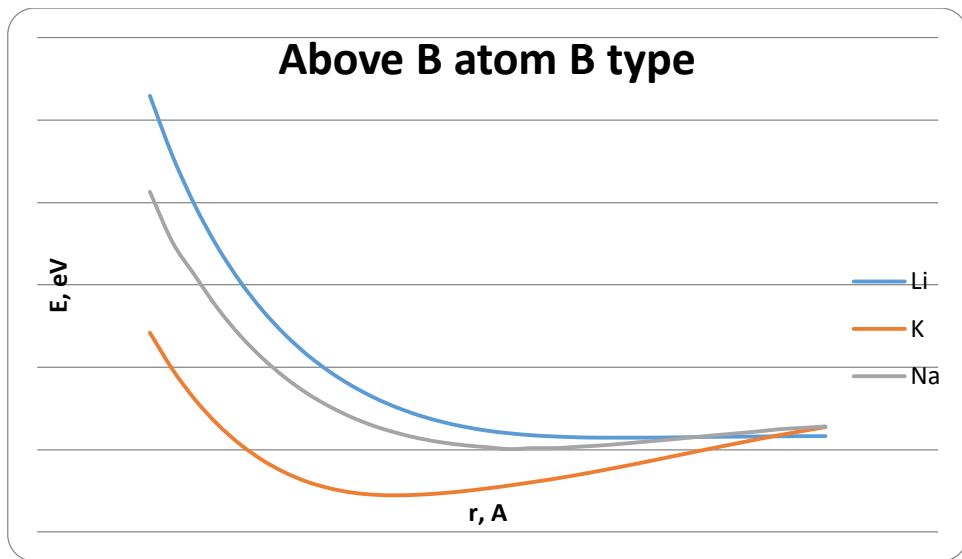
**Рис. 3.2.16.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов лития, калия и натрия на внешнюю поверхность бороуглеродной нанотрубки (6, 0) типа А при присоединении к атому углерода.



**Рис. 3.2.17.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов лития, калия и натрия на внешнюю поверхность бороуглеродной нанотрубки (6, 0) типа А при присоединении к атому бора.



**Рис. 3.2.18.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов лития, калия и натрия на внешнюю поверхность бороуглеродной нанотрубки (6, 0) типа Б при присоединении к атому углерода.



**Рис. 3.2.19.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов лития, калия и натрия на внешнюю поверхность бороуглеродной нанотрубки (6, 0) типа Б при присоединении к атому бора.

**Таблица 3.2.8.** Значения энергий адсорбции  $E_{\text{ад}}$  атомов Li, K, Na и соответствующих расстояний адсорбции  $r_{\text{ад}}$  на поверхности бороуглеродных нанотрубок  $\text{BC}_3$  типов А и Б; буквами С и В обозначено приближение к атомам бора и углерода поверхности, соответственно.

	Li		K		Na	
	C	B	C	B	C	B
Тип А						
$E_{\text{ад}}$ , эВ	-14,21	-15,97	-23,73	-23,13	-20,33	-19,94
$r_{\text{ад}}$ , Å	1,4	1,4	1,7	1,6	1,6	1,8
Тип Б						
$E_{\text{ад}}$ , эВ	-14,63	-14,28	-18,7	-17,77	-15,4	-14,98
$r_{\text{ад}}$ , Å	2,3	2,6	1,6	1,6	2,1	2,1

Анализ зарядового распределения установил, что на атомах металлов сосредоточены положительные заряды, что свидетельствует о факте переноса электронной плотности от металла на поверхность нанотрубок и приводит к увеличению числа основных носителей заряда в них.

Сравнение значений энергий при адсорбции атомов калия, лития и натрия на поверхности немодифицированных углеродных [4] и модифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что большей сорбционной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов обладают бороуглеродные нанотрубки  $\text{BC}_3$ . Таким образом, можно утверждать, что одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок будет являться способ замещения атомов углерода поверхности на атомы бора.

Далее было исследовано регулярное поверхностное насыщение внешней поверхности бороуглеродных тубуленов атомами щелочных металлов. Объектом исследования были выбраны  $\text{BC}_3$ -нанотрубки (6, 0) типа Б, взаимодействующие с атомами щелочных металлов. Атомы металлов располагались над атомами бора так, как показано на рисунке 3.2.20.

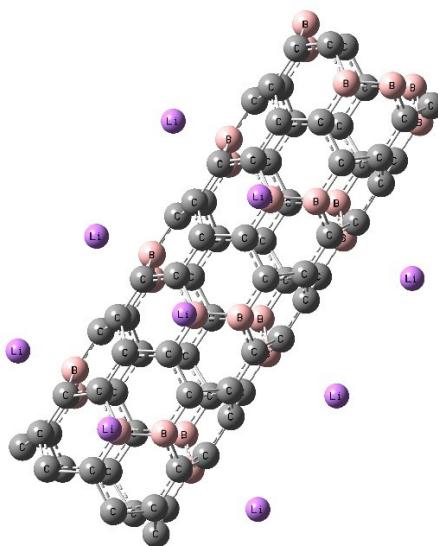
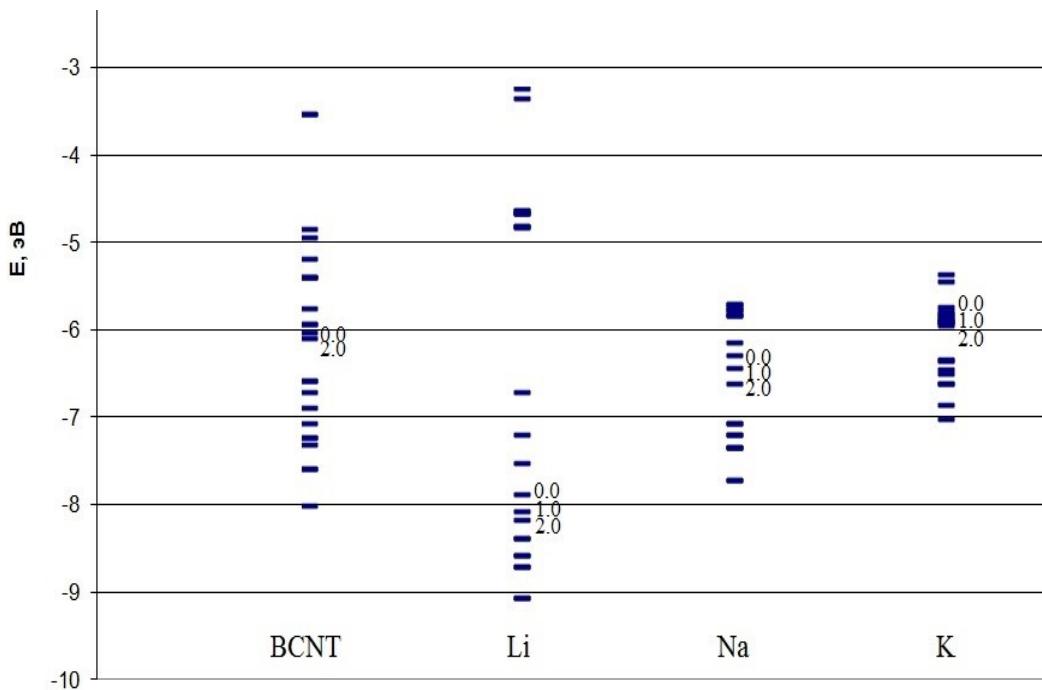


Рис. 3.2.20. РЭЯ бороуглеродной  $\text{BC}_3$  нанотрубки (6, 0), поверхность которой регулярно насыщена атомами лития.

Для исследования электронно-энергетического строения таких наносистем выбирался кластер BC<sub>3</sub>-тубулена, состоящий из 96 атомов нанотрубки и 9 атомов щелочных металлов, образующих прямоугольные или ромбические сверхрешетки над поверхностью тубулена. Поскольку исследовалась протяженная система, то для расчетов была использована модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера и расчетная схема MNDO. Расстояния, на которых располагались атомы металлов, были равны определенным ранее значениям для случаев индивидуальной адсорбции атомов Li, K, Na. В результате расчетов были построены одноэлектронные спектры исследуемых наносистем, которые сравнивались со спектром BC<sub>3</sub>-тубулена (рис. 3.2.21). Анализ спектров обнаружил, что насыщение поверхности нанотрубки атомами металлов приводит к уменьшению ширины запрещенной щели: от 1 эВ для нанотрубки без металлов до 0 - 0,15 эВ для полученной системы, что вызвано появлением уровней в зоне проводимости, вклад в которые дают атомные орбитали металлов. Значения ширины запрещенной щели  $\Delta E_g$  представлены в таблице 3.2.9. Ширина запрещенной щели BC<sub>3</sub> нанотруб, поверхность которых декорирована атомами Li, по сравнению с чистым BC<sub>3</sub> тубуленом в пределах заданной точности не изменяется. Для тубуленов, декорированных атомами K, запрещенная щель близка к нулю. При насыщении поверхности трубки атомами Na запрещенная щель незначительно увеличивается. Но эти структуры по-прежнему можно отнести к узкозонным полупроводникам. Также, как и в случае одиночной адсорбции, происходит перенос электронной плотности от атомов щелочных металлов на поверхностные атомы нанотрубки (табл. 3.2.9).



**Рис. 3.2.21.** Одноэлектронные энергетические спектры  $\text{BC}_3$ -тубуленов (6,0) и тубуленов, поверхность которых модифицирована атомами лития, натрия и калия.

**Таблица 3.2.9.** Ширина запрещенной щели  $\Delta E_g$  бороуглеродных (6, 0) тубуленов Б типа, поверхность которых модифицирована атомами щелочных металло, и заряды Q на атомах щелочных металлов.

	Q	$\Delta E_g$ , эВ
Чистая $\text{BC}_3$ трубка		0,14
$\text{BC}_3$ трубка +9Li	0,96	0,20
$\text{BC}_3$ трубка +9K	0,96	0,01
$\text{BC}_3$ трубка +9Na	0,92	0,15

Итак, декорирование поверхности  $\text{BC}_3$  нанотрубок металлическими атомами не меняет их тип проводимости (полупроводящий), но приводит к

появлению свободных носителей заряда на поверхности трубы. Такие ВС<sub>3</sub> нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов. В подобных сенсорных системах будет возникать изменения вольтамперных характеристик, которые могут регистрироваться.

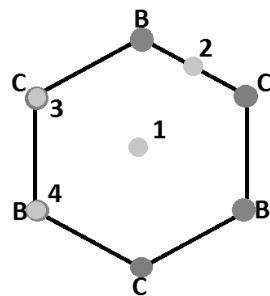
### **3.3 Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида ВС**

#### **3.3.1 Механизм адсорбции атома кислорода на поверхности бороуглеродной ВС нанотрубки**

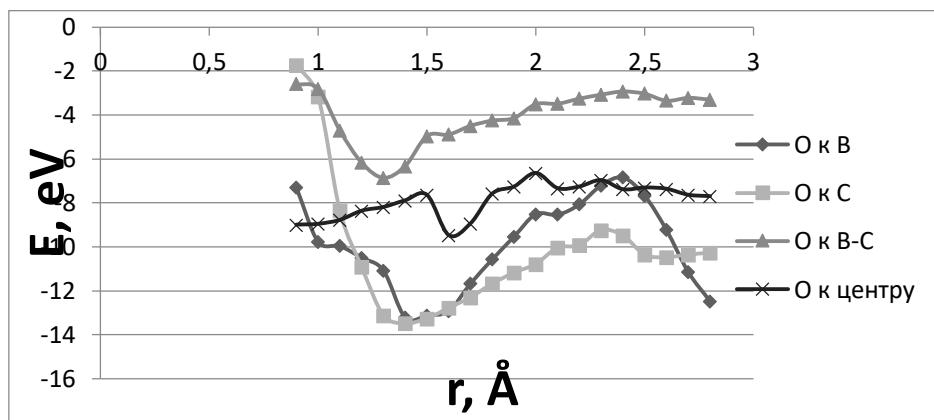
Была рассмотрена нанотрубка, получаемая модифицированием поверхности углеродной нанотрубки путем замещения каждого второго атома углерода на атом бора. В результате была построена нанотрубка вида ВС [182]. Для исследования влияния замещающих атомов бора на сорбционную активность такой структурно-модифицированной трубы в отношении атомарного кислорода был выбран кластер нанотрубки (6, 6), границы которого были замкнуты псевдоатомами. Расчеты выполнялись в рамках схемы MNDO.

Были рассмотрены 4 наиболее вероятных варианта ориентации атома кислорода относительно поверхности нанотрубулены [183,184]: 1) над центром бороуглеродного гексагона, 2) над центром связи В - С, 3) над атомом углерода гексагона, 4) над атомом бора гексагона. Процесс моделировался пошаговым приближением с шагом 0,1 Å атома кислорода к выбранному месту на поверхности нанотрубки (рис. 3.3.1). В результате были построены энергетические кривые процессов присоединения атома О к поверхности нанотрубки, анализ которых обнаружил, что атом адсорбируется на поверхности, причем наиболее активно происходит адсорбция для вариантов 3 и 4, когда атом кислорода расположен над атомами бора или углерода

поверхности. Энергетические кривые в этих случаях качественно подобны: для них характерно наличие минимума (рис. 3.3.2). Анализ расстояний, соответствующих этим минимумам, позволяет утверждать, что реализуется так называемая химическая адсорбция. Основные характеристики процесса адсорбции атома кислорода на поверхности ВС нанотрубки (6, 6) приведены в таблице 3.3.1.



**Рис. 3.3.1.** Четыре варианта расположения атомов относительно поверхности нанотрубки на примере бороуглеродного ВС гексагона: 1) над центром гексагона, 2) над центром связи В - С, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора.



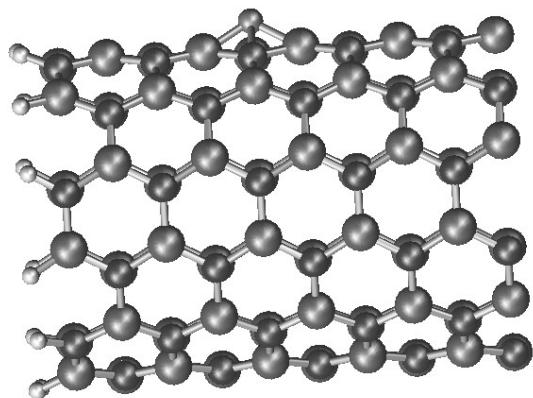
**Рис. 3.3.2.** Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с поверхностью бороуглеродной ВС нанотрубки типа (6, 6) для четырех вариантов расположения его относительно поверхности тубулена.

**Таблица 3.3.1.** Некоторые характеристики адсорбции атома кислорода на поверхности ВС нанотрубки для вариантов ориентации: 1) над центром гексагона, 2) над центром связи В - С, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации (высота потенциального барьера).

Варианты	$E_{\text{акт}}$ , эВ	$r_{\text{ад}}$ , Å	$E_{\text{ад}}$ , эВ
4	5,63	1,4	-13,21
3	1,04	1,4	-13,48
2	4,24	1,3	-6,85
1	1,06	1,6	-9,48

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что наиболее активно протекает процесс адсорбции атомарного кислорода на поверхности ВС трубки для вариантов 1 и 3 ориентации атома О (над центром гексагона тубулена и над атомом углерода): для образования связи атому кислорода надо преодолеть небольшие потенциальные барьеры порядка 1 эВ по сравнению с двумя другими вариантами ориентации.

Анализ геометрии полученной системы установил, что в случае присоединения атома кислорода в вариантах ориентации 3 и 4 происходит деформация поверхности трубки (рис. 3.3.3). Когда атом О находится на расстоянии 2,4 Å от поверхности нанотрубки, атомы бора и углерода поверхности начинают смещаться к центру гексагона. На расстоянии 1,4 Å от поверхности атом кислорода образует связи с двумя атомами бора гексагона, при этом длина связи  $r_{\text{O-B}}$  становится равной 1,48 Å.



**Рис. 3.3.3.** Модель адсорбции атомарного кислорода на поверхности бороуглеродной ВС нанотрубки (6, 6).

Сравнение сорбционной активности в отношении атомарного кислорода ВС нанотрубки, ВС<sub>3</sub> нанотрубки и немодифицированной атомами бора углеродной нанотрубки (таблица 3.3.2) установило следующее. Чем большее число атомов углерода поверхности замещается атомами бора, тем сложнее идет процесс присоединения атома кислорода. Так для ВС нанотрубок для всех вариантов его расположения относительно поверхности атому кислорода необходимо преодолевать потенциальные барьеры разной высоты, но после преодоления барьера атом образует химическую связь с поверхностью нанотрубки. Это отличает процесс адсорбции кислорода для нанотрубок ВС<sub>3</sub> и чисто углеродной. Для этих нанотрубок потенциальных барьеров на пути адсорбирующихся атомов О нет. Однако для ВС<sub>3</sub> нанотрубки осуществляется физическая адсорбция кислорода на расстояниях около 3 Å для всех вариантов ориентации адатома относительно поверхности тубулена. Для немодифицированной бором углеродной нанотрубки наилучшим вариантом адсорбции является расположение кислорода в позиции над центром углеродного гексагона, когда реализуется химическое взаимодействие на расстоянии 1,5 Å. Однако, если рассматривать вопрос о возможности использования нанотрубок в качестве элементов сенсорных

устройств для определения кислорода, то наибольшее предпочтение необходимо отдать модифицированным УНТ вида  $BC_3$ . Именно для них осуществляется взаимодействие атомарного кислорода с поверхностью нанотрубки с помощью сил Ван-дер-Ваальса, что позволяет многократно использовать такой сенсор без затрат времени и дополнительных воздействий для того, чтобы восстановить сенсор для дальнейшей работы, разорвав образовавшиеся химические связи, проведя процесс десорбции. Таким образом, модификация поверхности УНТ атомами бора в соотношении 1:3 способствует созданию нанотубулярных структур, которые могут быть использованы для создания эффективных сенсорных устройств многократного использования.

**Таблица 3.3.2.** Некоторые сорбционные характеристики взаимодействия атомарного кислорода с углеродной (С),  $BC$  и  $BC_3$  нанотрубками для четырех вариантов ориентации атома О относительно поверхности:  $E_{акт}$  – энергия активации (высота потенциального барьера),  $r_{ад}$  – расстояние адсорбции,  $E_{ад}$  – энергия адсорбции.

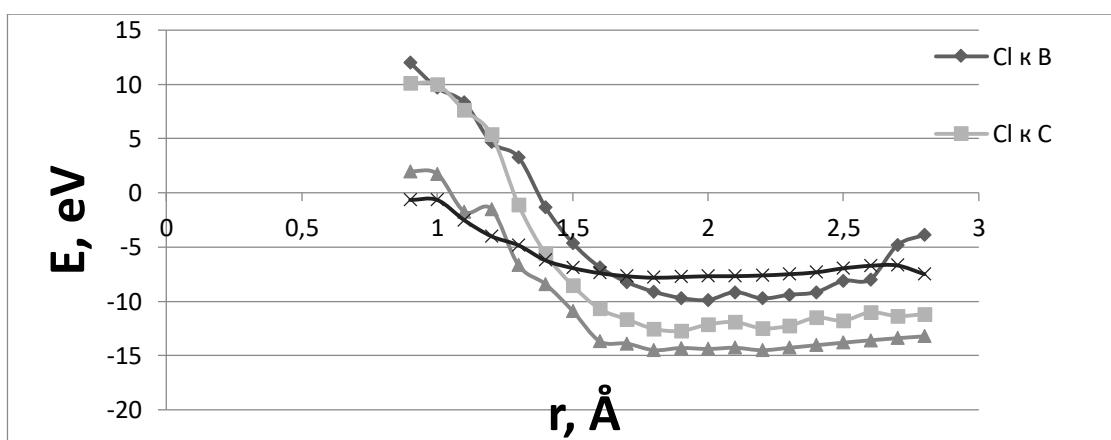
Вариант ориентации атома О	$E_{акт}$ , эВ	$r_{ад}$ , Å	$E_{ад}$ , эВ
$BC$ нанотрубка			
4	5,63	1,4	-13,21
3	1,04	1,4	-13,48
2	4,24	1,3	-6,85
1	1,06	1,6	-9,48
$BC_3$ нанотрубка (п. 3.2.3)			
1	-	2,5	-5,67
2	-	2,8	-6,71

3	-	2,9	-7,96
4	-	2,7	-6,57
5	-	2,9	-7,94
С нанотрубка [4]			
1	-	2,0	-4,92
2	-	-	-
3	-	1,5	-2,63

### 3.3.2 Адсорбция атома хлора на поверхности ВС нанотрубки

Был изучен механизм адсорбции атома хлора на внешней поверхности однослоиной ВС нанотрубки типа (6, 6). Процесс адсорбции атома и варианты его расположения выбирались так же, как и в случае атома кислорода, а именно: 1) над центром гексагона, 2) над центром связи В - С, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора.

В результате были построены энергетические кривые взаимодействия, представленные на рис. 3.3.4. Основные характеристики адсорбции приведены в таблице 3.3.3. Анализ результатов показал, что для атома хлора наблюдается только физическая адсорбция.



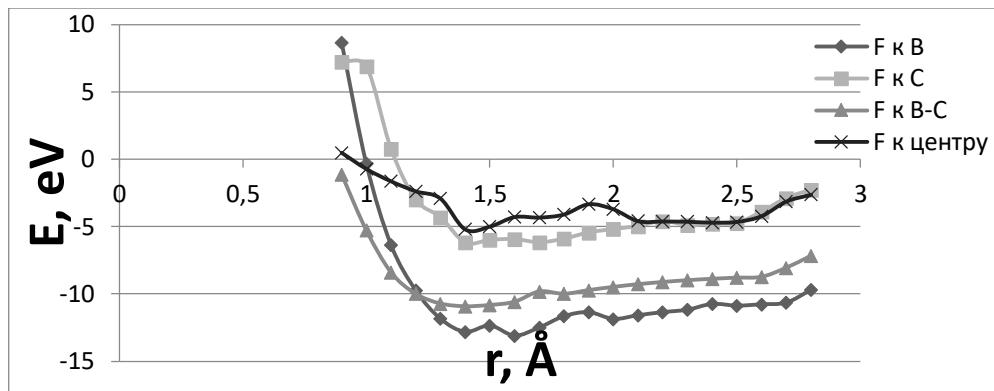
**Рис. 3.3.4.** Энергетические кривые процесса адсорбции хлора на поверхности ВС нанотрубки (6, 6) для четырех вариантов его расположения.

**Таблица 3.3.3.** Энергии и расстояния адсорбции хлора на поверхности ВС нанотрубки для вариантов ориентации атома: 1) над центром гексагона; 2) над центром связи В-С, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции.

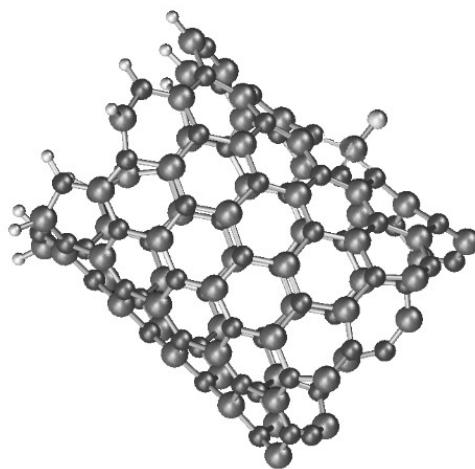
Варианты	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
1	2,0	-9,90
2	1,9	-12,73
3	1,8	-14,50
4	1,8	-7,80

### 3.3.3 Адсорбция атома фтора на поверхности ВС нанотрубки

Нами далее был изучен механизм адсорбции атома фтора на поверхности ВС нанотрубки (6, 6) для четырех вариантов расположения атома, аналогичных рассмотренным для атомов кислорода и хлора. Расчеты, выполненные при моделировании пошагового приближения атома фтора поверхности трубы, позволили построить энергетические кривые этого процесса (рис 3.3.5), анализ кривых продемонстрировал, что для всех вариантов F присоединяется безбарьерно. Наблюдается химическая адсорбция фтора на поверхности ВС нанотрубки. Основные характеристики адсорбции приведены в таблице 3.3.4. С энергетической точки зрения процесс адсорбции эффективнее происходит при расположении атома фтора над атомом бора нанотрубки. Анализ геометрии адсорбционного комплекса показал, что при взаимодействии происходит небольшая деформация поверхности ВС тубуlena, а именно, атом бора, к которому присоединяется фтор, приподнимается на 0,2 Å относительно цилиндрической поверхности трубы (рис. 3.3.6).



**Рис. 3.3.5.** Энергетические кривые процесса адсорбции атома фтора на поверхности ВС нанотрубки (6, 6) для четырех вариантов расположения.



**Рис. 3.3.6.** Модель адсорбции атомарного фтора на поверхности бороуглеродной ВС нанотрубки (6, 6) для варианта 4, вызывающего деформацию поверхности.

**Таблица 3.3.4.** Расстояния и энергии адсорбции атома фтора на поверхности ВС нанотрубки для вариантов ориентации атома: 1) над центром гексагона; 2) над центром связи В-С, 3) над атомом углерода, 4) над атомом бора.

Варианты	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
4	1,6	-13,10
3	1,4	-6,20
2	1,4	-10,92
1	1,4	-5,19

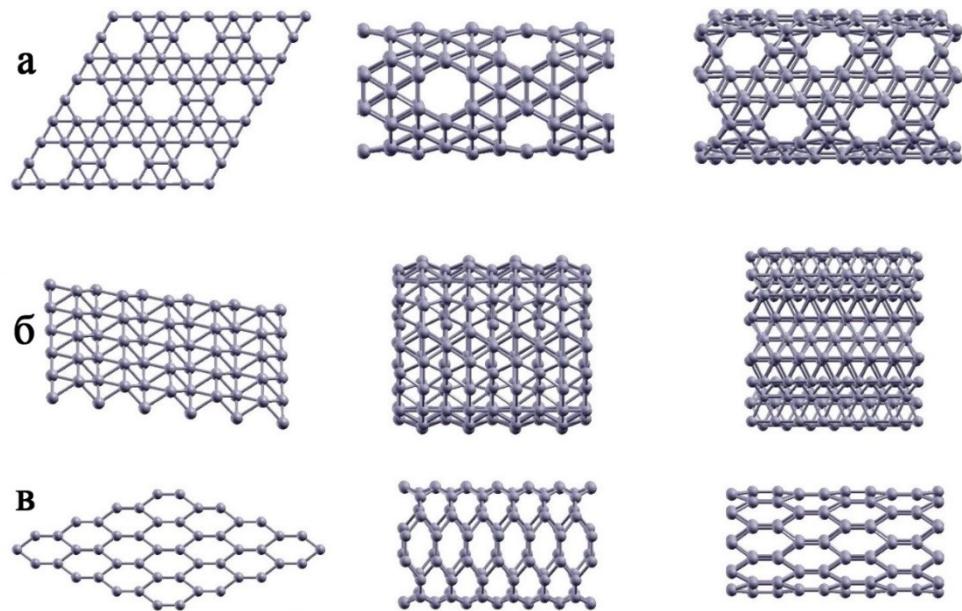
Итак, выполненные MNDO расчеты установили, что на поверхности бороуглеродной нанотрубки вида ВС возможна адсорбция атомов O, F и Cl, при этом активность процесса зависит от вариантов расположения атомов над поверхностью трубы. Для адсорбции атома фтора энергетически более выгодным является вариант расположения атома F над атомом бора поверхности трубы. Процесс адсорбции атома хлора реализуется эффективнее в случае, когда атом располагается над серединой связи В - С. Изучение механизма адсорбции атома кислорода на поверхности ВС нанотрубки установило, что процесс присоединения энергетически более выгоден при расположении адсорбирующегося атома над атомом углерода поверхности.

Сравнение полученных результатов адсорбции атомов газовой фазы на поверхности структурно-модифицированной замещающими атомами бора нанотрубки вида ВС и ВС<sub>3</sub> с результатами адсорбции на поверхности немодифицированной углеродной нанотрубки [4] позволило сделать вывод, что введение замещающих атомов бора способствует более активному присоединению атомов O, Cl, F к поверхности нанотрубки. Следовательно, можно заключить, что структурное модифицирование приводит к повышению сорбционной активности углеродных нанотрубок.

### **3.4 Сорбционная активность нанотрубок из бора**

Предельным случаем структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора можно считать борный нанотубулен. Возможные виды борных нанотрубок (БНТ) подробно описаны в монографии [131]. Выделяют следующие основные виды БНТ: гексагональные борные нанотрубки, триангулярные борные нанотрубки и альфаструктурные борные нанотрубки. Атомная структура борных слоев и полученных из них креслообразных и зигзагообразных нанотрубок

для образования альфаструктурированных, триангулярных и гексагональных борных нанотрубок приведена на рис. 3.4.1.



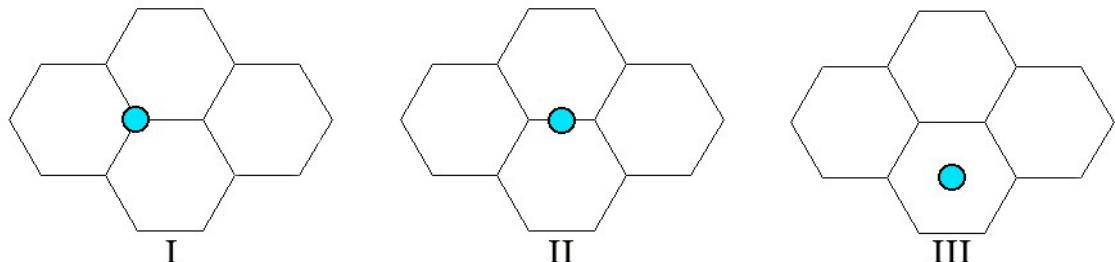
**Рис. 3.4.1.** Борные слои (первая колонка) и полученные из них креслообразные (вторая колонка) и зигзагообразные (третья колонка) нанотрубки: а) а-слой, б) триангулярный слой, в) гексагональный слой.

Рассмотрим процессы адсорбции основных атомов и молекул газовой фазы на их поверхности и процессы, связанный и обусловленные этой адсорбцией. К ним может быть отнесено явление протонной проводимости нанотрубок.

### 3.4.1 Механизм адсорбции атома водорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки

Нами были изучены особенности структуры и некоторых свойств гексагональных борных нанотрубок, опубликованные в наших работах [186-189]. В настоящей диссертации опишем результаты исследования сорбционной активности гексагональной БНТ (Нех-БНТ) в отношении атомарного водорода на примере трубы (6, 6) [190-192]. Модель нанотрубки

представляла собой молекулярный кластер из 96 атомов бора, расстояние между которыми принимались равными 1,44 Å. Исследованы следующие варианты расположения Н относительно поверхности: I - над атомом бора, II - над центром связи В - В, III - над центром гексагона (рис. 3.4.2).



**Рис. 3.4.2.** Варианты расположения атомарного водорода относительно поверхности борного гексагонального тубуlena: I) над атомом бора, II) над центром связи В-В, III) над центром гексагона.

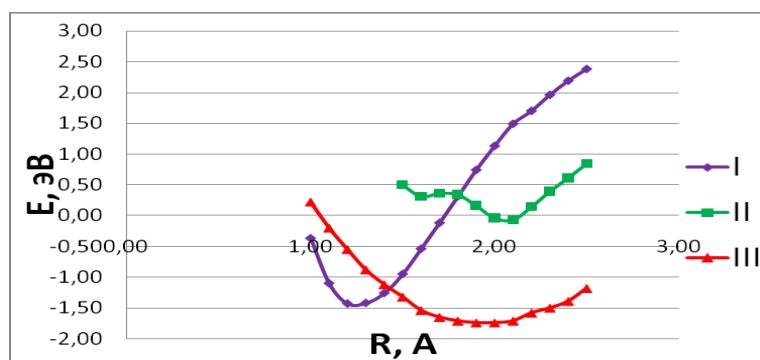
Как и ранее, процесс моделировался пошаговым приближением водорода к выбранному центру поверхности борной гексагональной нанотрубки. Оказалось, атом водорода адсорбируется на поверхности для всех вариантов (рис. 3.4.3), Для варианта I  $r_{\text{ад}} = 1,2$  Å, а энергия адсорбции  $E_{\text{ад}} = 1,43$  эВ, для вариантов II и III  $r_{\text{адII}} = 2,1$  Å,  $r_{\text{адIII}} = 2,0$  Å, но вариант II энергетически маловыгоден (энергия адсорбции близка к нулю). Основные характеристики процесса адсорбции в таблице 3.4.1. По характеру проводимости Нех-БНТ с присоединенным атомом Н оказалась полупроводником, независимо от места расположения атома Н, причем значение ширины запрещенной щели Нех-БНТ с атомом Н не изменилось по сравнению с чистой Нех-БНТ.

При адсорбции водорода во всех случаях происходит перенос электронной плотности от атома Н на поверхность борной нанотрубки, то есть в системе появляется внешний носитель положительного заряда – протон, что приводит к возможности использования В нанотрубок в качестве

элементов наноэлектроники с поверхностной протонной проводимостью, так же как и углеродные нанотрубки [193].

**Таблица 3.4.1.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхности гексагональной борной нанотрубки при расположении атома водорода: I) над атомом бора, II) над центром связи В-В, III) над центром борного гексагона;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели;  $q_B$  и  $q_H$  – распределение электронной плотности в системе «борная нанотрубка и атом Н».

	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	$q_B$	$q_H$
I	-1,43	1,2	1,2	-0,32	0,17
II	-0,07	2,1	1,3	-0,17	0,18
III	-1,74	2,0	1,5	-0,23	0,23
Hex- БНТ			1,4		



**Рис. 3.4.3.** Энергетические кривые адсорбции атома Н на поверхности гексагональной борной нанотрубки (6, 6) для вариантов: I – над атомом бора, II – над центром связи В - В, III – над центром борного гексагона.

Для доказательства этого предположения мы исследовали молекулярные кластеры Нех-БНТ (6, 6) и (8, 8), вдоль поверхности которых было смоделировано перемещение иона  $H^+$  [191,194,195]. Перемещение осуществлялось двумя возможными способами между двумя устойчивыми состояниями адсорбированного атома водорода, определенными ранее, на расстоянии 1,2 Å от поверхности нанотрубки: а) когда частица перемещается между атомами бора поверхности над гексагоном (прыжковый механизм, рис. рис. 3.4.4, путь I), б) когда частица перемещается между атомами бора поверхности вдоль связи B – B (эстафетный механизм, путь II).

В результате моделирования для обоих способов миграции построены энергетические кривые, описывающие эти процессы при пошаговом перемещении протона с шагом 0,1 Å (рис. 3.4.5). Анализ построенных кривых показал, что для обоих способов миграции на кривой имеется максимум, который может быть отождествлен с потенциальным барьером на пути протона, или энергией активации ( $E_{акт}$ ). Для нанотрубки (6, 6) величина потенциального барьера на пути I оказалась  $E_{акт}(I) = 0,77$  эВ, а для миграции по пути II  $E_{акт}(II) = 0,22$  эВ. Это свидетельствует о том, перемещение  $H^+$  с большей степенью вероятности происходит по пути II.

Аналогично выполнено моделирование процесса миграции протона по поверхности второй выбраной борной нанотрубки (8, 8). Анализ построенных в результате выполненных расчетов энергетических кривых, иллюстрирующих процесс перемещения (рис. 3.5.5 в, г) обнаружил наличие максимумов на них:  $E_{акт}(I) = 0,35$  эВ,  $E_{акт}(II) = 0,34$  эВ. Таким образом, для гексагональной БНТ (8, 8) миграция  $H^+$  может с равной вероятностью осуществляться как первым способом, так и вторым, в отличие от трубы (6, 6).

Необходимо отметить, что во всех случаях на кривых обнаруживаются минимумы, приходящиеся на середину связи B – B, что может быть объяснено установленной возможностью адсорбции водорода над этой

точкой поверхности борного гексагонального тубулена. Причем для нанотрубок (8, 8) эти состояния более устойчивы, чем для трубы (6, 6). ( $\Delta E_{II} = 0,58$  эВ для пути II,  $\Delta E_{I(1)} = 0,46$  эВ для пути I (первый минимум) и  $\Delta E_{I(2)} = 0,31$  эВ (второй минимум)). Это означает, для перемещения иона водорода  $H^+$  вдоль борной нанотрубки (8, 8) требуется большее внешнее воздействие, которое позволит преодолеть сопротивление поверхности движению протона.

Для оценки подвижности протона были выполнены следующие расчеты. Скорость поверхностной миграции  $H^+$  можно вычислить, используя известное выражение [196]:

$$v_s = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n\alpha, \quad (3.4.1)$$

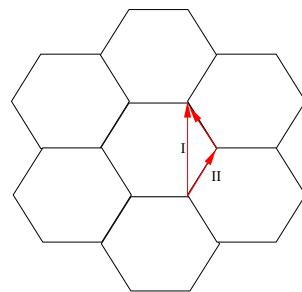
где  $n$  – концентрация,  $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг (масса протона),  $\alpha$  – доля частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера классическим способом:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right), \quad (3.3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, примем ее равной в наших расчетах  $T = 1000$  К. Предполагая, что распределение частиц максвелловское, мы оценили долю протонов, энергии которых достаточно для преодоления барьера  $E_{акт}$  (табл. 3.4.2). Используя формализм, приведенный в п. 3.2.2, находим скорости миграции  $v_s$  протона на поверхности гексагональных борных нанотрубок (таблица 3.4.2). Чтобы оценить подвижность протона, можно найти отношение этой скорости к напряженности электрического поля (при условии отнесения ее к концентрации):

$$\mu = \frac{v_{op}}{E} . \quad (3.4)$$

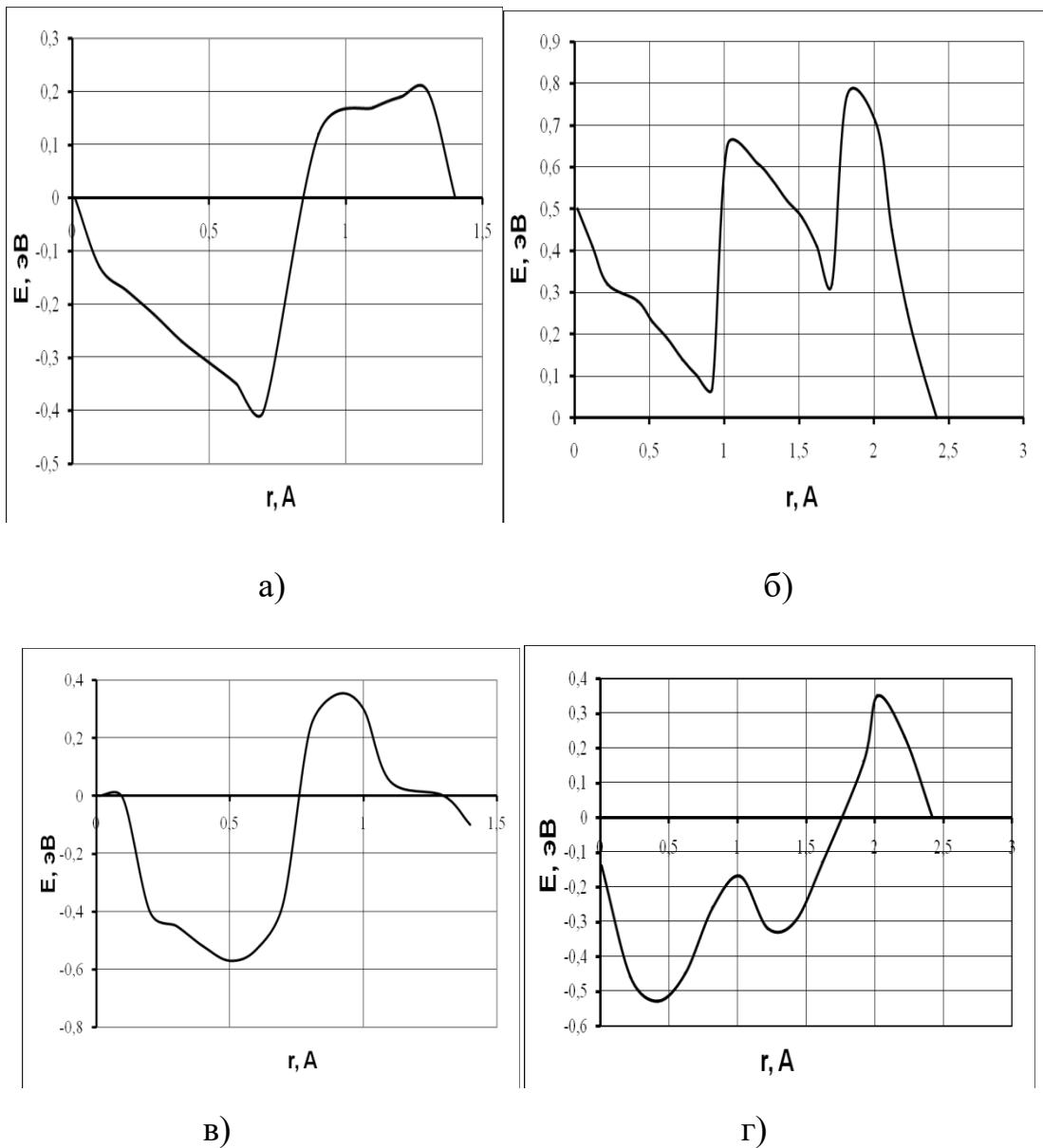
Вычисленные величины подвижности для рассматриваемых нанотрубок также приведены в таблице 3.4.2. Следует отметить, что полученные значения сравнимы с аналогичными величинами для подвижности основных носителей типичных полупроводников (подвижность электронов в кремнии (0,14...0,19)  $\text{m}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ , в арсениде галлия – (0,93...1,1)  $\text{m}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ , подвижность дырок в кремнии и арсениде галлия (0,04...0,05)  $\text{m}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$  и 0,045  $\text{m}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ , соответственно).



**Рис. 3.4.4.** Иллюстрация способов перемещения иона водорода (протона) вдоль поверхности нанотрубки: способы I - прыжковый и II - эстафетный.

**Таблица 3.4.2.** Некоторые характеристики процесса перемещения протона по поверхности гексагональных борных нанотрубок (6, 6) и (8, 8):  $\alpha$  - доля частиц, преодолевающих потенциальный барьер классическим способом;  $v_s$  - скорость миграции,  $\mu$  - подвижность.

Нек-БНТ	(6, 6)		(8, 8)	
путь миграции	I	II	I	II
$\alpha$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$v_s, \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8,9	1,9	2,3
$\mu, \text{ m}^2/\text{B}\cdot\text{c}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,19	0,23



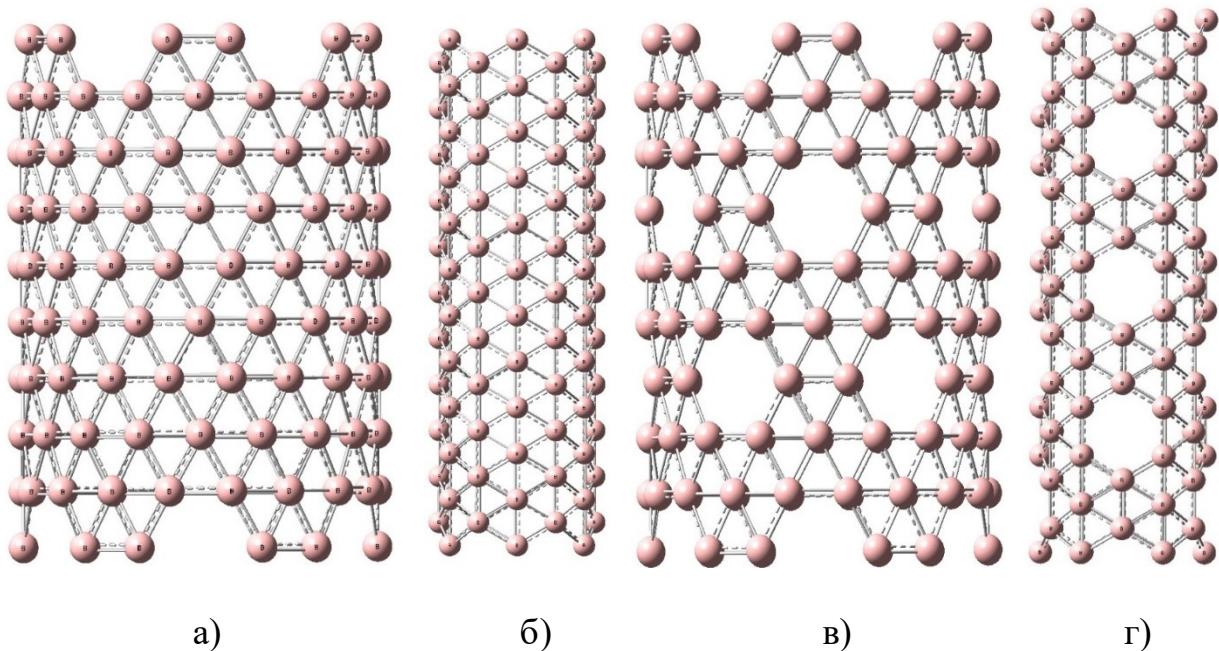
**Рис. 3.4.5.** Энергетические кривые процесса перемещения протона по поверхности гексагональной нанотрубки: а) (6, 6), путь II; б) (6, 6), путь I, в) (8, 8), путь II; г) (8, 8), путь I.

Итак, гексагональные борные нанотрубки, обладающие сорбционной активностью по отношению к атомарному водороду, способны стать новыми материалами с протонной проводимостью, причем чем меньше диаметр нанотрубки, тем легче осуществляется процесс миграции  $\text{H}^+$ . Таким образом,

модификация поверхности гексагональных БНТ атомарным водородом, возможность которой обеспечена высокой сорбционной активностью нанотрубок, приводит к появлению положительных носителей заряда в них, что обеспечивает применение борных тубуленов в качестве материалов с протонной проводимостью, которые также могут быть использованы в качестве элементов сенсорных устройств на обнаружение, в частности, водорода.

### **3.4.2 Адсорбция атомарного водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурных борных нанотрубок**

Как уже отмечалось, могут существовать и другие структурные упорядочения поверхности борных нанотрубок, которые принято называть триангулярными и альфа-структурными борными нанотрубками. Для того, чтобы определить, какой способ структурирования будет обеспечивать лучшую сорбционную активность БНТ, мы изучили процесс адсорбции атомарного водорода на поверхности этих видов нанотруб [197,198]. Рассмотрены борные нанотрубки (6, 0) и (6, 6). Молекулярные кластеры борных нанотрубок содержали 5 слоев гексагонов вдоль продольной оси БНТ (рис. 3.4.6). Были исследованы три способа расположения атома водорода: 1) над атомом бора в центре борного гексагона, 2) над атомом бора в узле гексагона, 3) над пустым центром гексагона (для альфа-структурной нанотрубки). Для триангулярных БНТ рассмотрен только способ 1 ориентации атома водорода – над атомом бора поверхности, так как варианты 1 и 2 идентичны по окружению соседями каждого атома бора (см. рис. 3.4.6, а, б), а для альфа-структурной – способы 1, 2, 3. Для всех предложенных способов процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением атома Н к поверхности вдоль нормали к продольной оси трубки, проходящей через указанные опорные точки.



**Рис. 3.4.6.** Молекулярные кластеры борных нанотруб: а) триангулярная (6, 6), б) триангулярная (6, 0), в) альфа-структуррированная (6, 6), г) альфа-структуррированная (6, 0).

Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых процессов обнаружил следующее. Для нанотрубок (6, 6) обеих структурных модификаций на кривых имеются два минимума, разделенные потенциальным барьером  $\Delta E$ , при этом первое является более предпочтительным с энергетической точки зрения. Характеристики, соответствующие этим процессам, приведены в таблице 3.4.3. Полученные в результате расчетов одноэлектронные спектры (рис. 3.4.7) обнаружили, что ширина запрещенной зоны полученных наносистем с адсорбированным атомом водорода, вычисляемая как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярной орбиталей, уменьшается по сравнению с  $\Delta E_g$  борных нанотрубок без атома Н. Также, как и в случае гексагональной борной нанотрубки, при адсорбции атома Н происходит перераспределение электронной плотности, результатом чего является появление положительно заряженной частицы – протона.

Сравнение характеристик процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности борных нанотрубок различных видов (гексагональной, триангулярной, альфа-структуройированной) для варианта расположения Н над атомом бора показал (таблица 3.4.4), что структурное модифицирование гексагональной БНТ (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаление части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структуройированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии адсорбции атома водорода для модифицированных нанотрубок от значения 1,43 эВ для гексагональной БНТ до значений 5,65 эВ для альфа-структуройированной и 5,98 эВ для триангулярной борных тубулонов. Таким образом, можно полагать, что заданное структурное модифицирование борных нанотрубок может являться одним из способов управления сорбционной активностью БНТ.

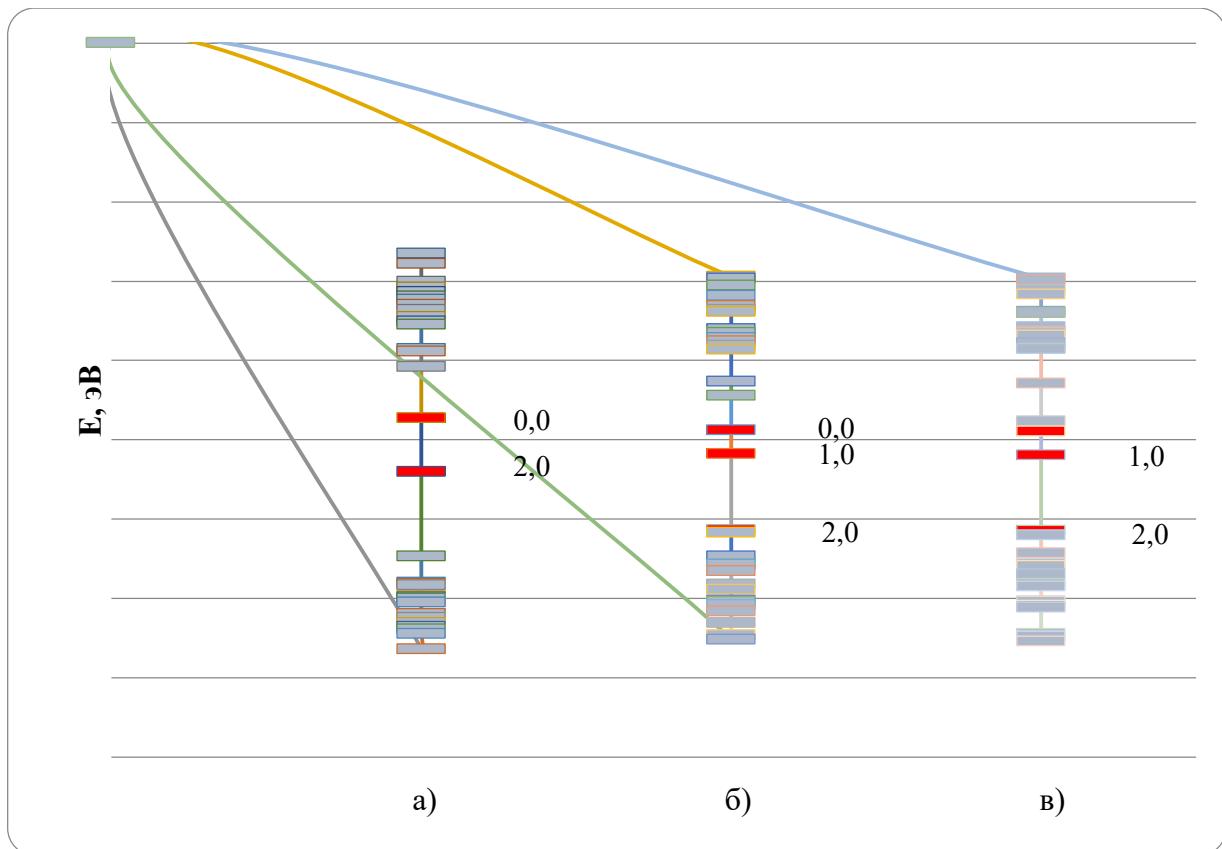
**Таблица 3.4.3.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхности триангулярных и альфа-структуройированных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6) для способов ориентации атомов водорода: 1) над атомом бора в центре борного гексагона, 2) над атомом бора в узле гексагона, 3) над пустым центром гексагона (для альфа-структуройированной нанотрубки);  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E$  – высота потенциального барьера;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели.

Тип нанотрубки	Способ	$E_{\text{ад1}}$ , эВ	$r_{\text{ад1}}$ , Å	$E_{\text{ад2}}$ , эВ	$r_{\text{ад2}}$ , Å	$\Delta E$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ
(6, 0) триангулярные	1	-2,17	1,2	---	---		0,82
	БНТ без Н	---	---	---	---		1,80
(6, 6)	1	-5,98	1,6	-2,92	1,2	3,63	0,47

триангулярные	БНТ без Н	---	---	---	---		1,09
(6, 0) альфа- структурированные	1	-2,26	1,2	---	---		0,30
	2	-2,15	1,2	---	---		0,29
	3	---	---	---	---		---
	БНТ без Н	---	---	---	---		0,68
(6, 6) альфа- структурированные	1	-5,65	1,4	-1,81	1,2	3,91	0,68
	2	-5,04	1,6	-2,00	1,2	3,69	0,32
	3	-3,22	1,1	---	---		0,42
	БНТ без Н	---	---	---	---		0,90

**Таблица 3.4.4.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атома Н на поверхности гексагональных, триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6) для способа ориентации атома водорода над атомом бора (сравнительные данные).

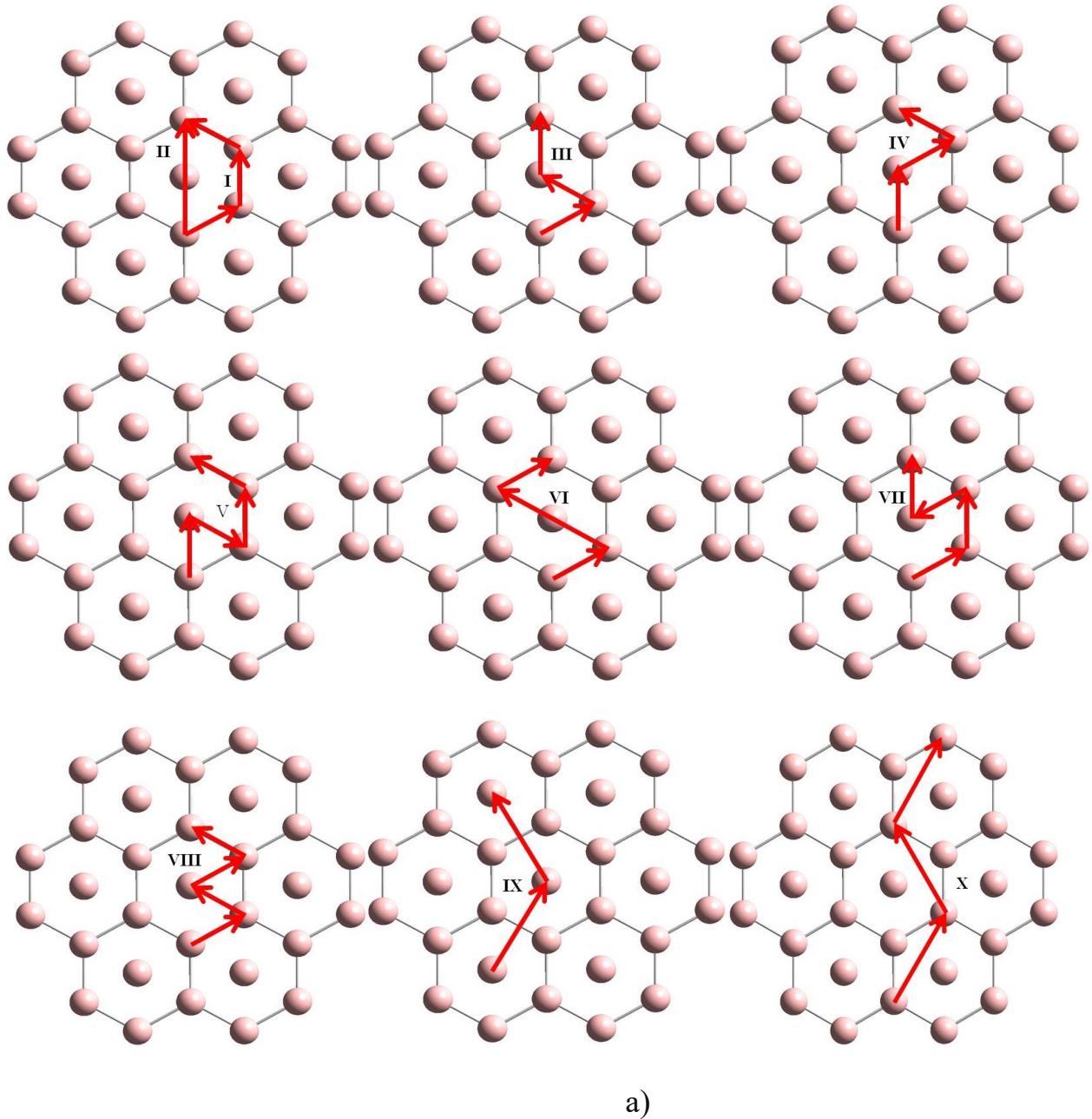
Борная нанотрубка		$r_{ad}$ , Å	$E_{ad}$ , эВ
Нек-БНТ (6, 6) [131,141]		1,2	-1,43
Альфа - БНТ	(6, 0)	1,2	-2,26
	(6, 6)	1,4	-5,65
Триангулярная	(6, 0)	1,2	-2,17
	(6, 6)	1,6/1,2	-5,98/-2,92

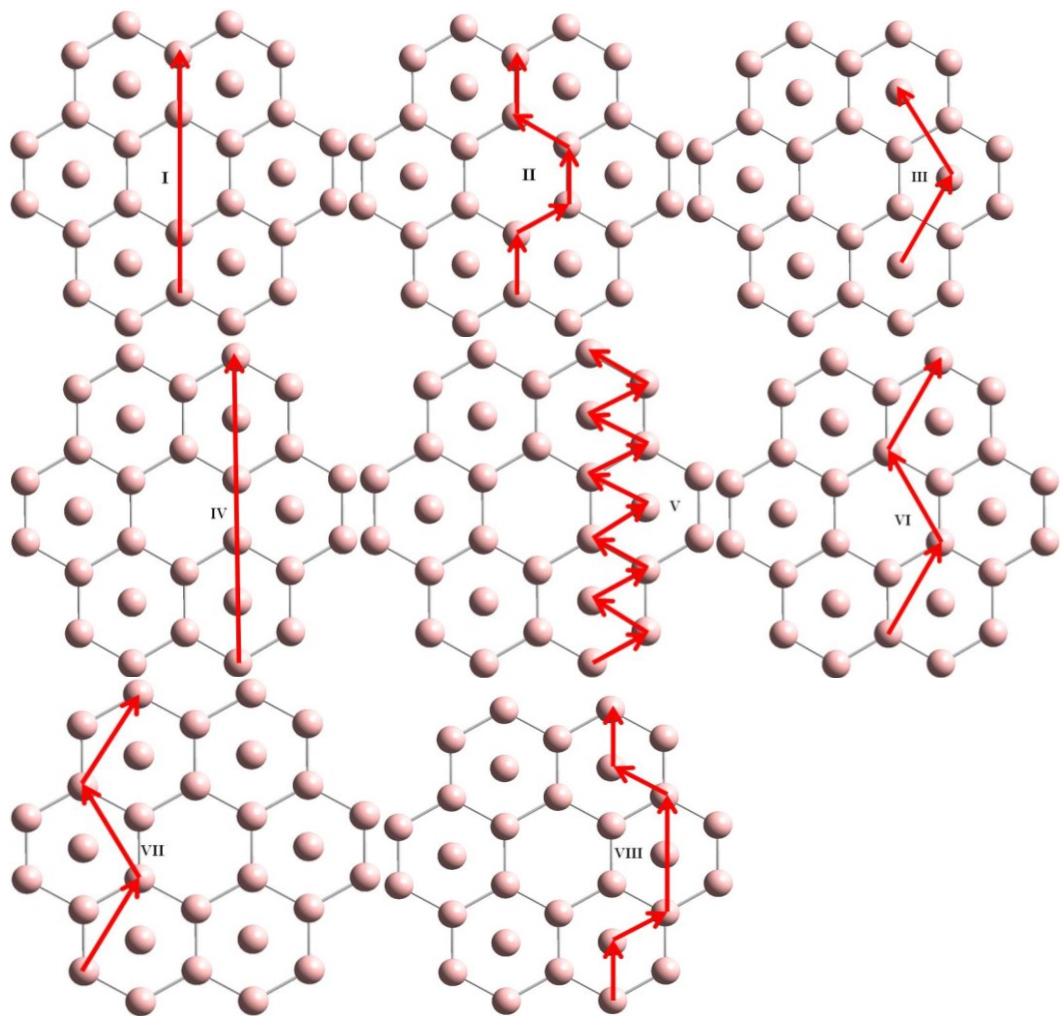


**Рис. 3.4.7.** Одноэлектронные спектры альфа-структурированного борной нанотрубки (6, 0): а) БНТ без Н, б) БНТ с адсорбированным атомом Н, способ 1, в) БНТ с адсорбированным атомом Н, способ 2; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, 0,0 – незанятый уровень.

Доказанное возникновение протона при адсорбции водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок позволило приступить к расчетам протонной проводимости в них, по аналогии с гексагональными нанотрубками [199]. Из-за наличия дополнительных атомов бора в центре борных гексагонов, в них существуют дополнительный пути миграции частицы. Так, можно выделить 10 способов перемещения  $\text{H}^+$  для триангулярной нанотрубки и 8 – для альфа-структурированной (рис. 3.4.8). Тем не менее, все они являются сочетаниями эстафетных и

прыжковых способов, рассмотренных при изучении процесса перемещения протона по поверхности гексагональной БНТ.





б)

**Рис. 3.4.8.** Возможные способы перемещения протона по поверхности: а) триангулярной борной нанотрубки, б) альфа-структуройированной борной нанотрубки.

Некоторые характеристики процесса перемещения частицы  $H^+$  по поверхности борных нанотруб представлеы в таблицах 3.4.5 и 3.4.6.

**Таблица 3.4.5.** Некоторые характеристики процесса перемещения протона по поверхности триангулярной борной нанотрубки (6, 0) для путей I – X: n – число атомов бора, над которыми проходит  $H^+$ ,  $E_{акт}$  – высота потенциального барьера.

Путь	n	$E_{акт 1}$ , эВ	$E_{акт 2}$ , эВ	$E_{акт 3}$ , эВ	$E_{акт 4}$ , эВ
I	4	1,16	0,20	1,63	_____
II	3	0,26	0,94	_____	_____
III	4	1,16	1,07	0,94	_____
IV	4	0,26	1,34	1,58	_____
V	5	0,26	1,33	0,20	1,63
VI	5	1,16	1,05	1,34	1,58
VII	5	1,16	0,17	1,30	0,92
VIII	5	1,16	1,07	1,34	1,58
IX	3	1,75	1,92	_____	_____
X	4	1,87	1,24	0,94	_____

Анализ результатов показал, что энергетически более выгодным способом перемещения протона вдоль поверхности триангулярных борных нанотрубок является движение по пути II. В это случае частица должна преодолеть меньшее число потенциальных барьеров с наиболее низкой высотой.

**Таблица 3.4.6.** Некоторые характеристики процесса перемещения протона по поверхности альфа-структуройированной борной нанотрубки (6, 0) для путей I – VIII: n – число атомов бора, над которыми проходит  $H^+$ ,  $E_{акт}$  – высота потенциального барьера.

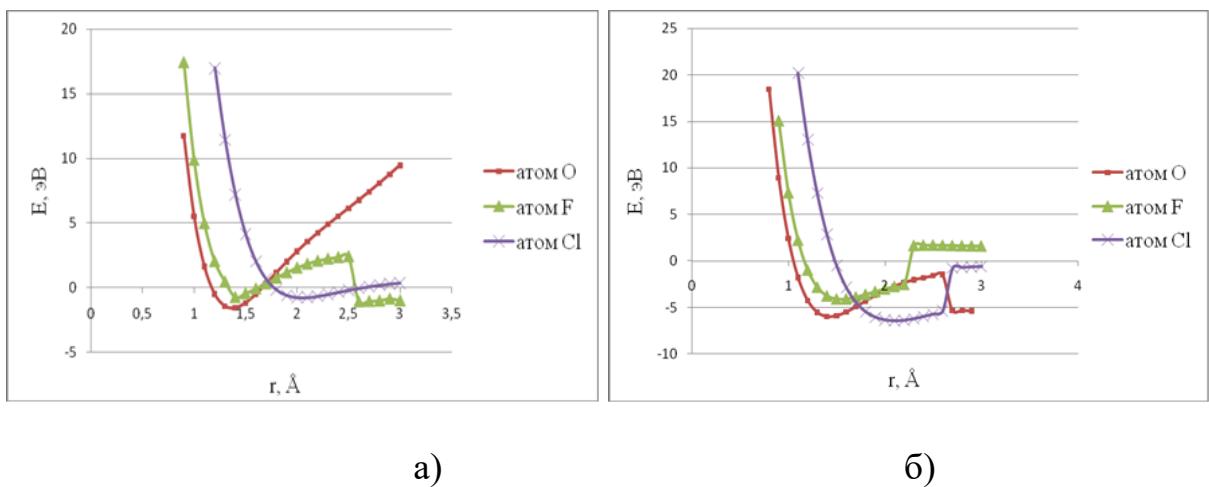
Вар иант	n	$E_{акт}$ 1, эВ	$E_{акт}$ 2, эВ	$E_{акт}$ 3, эВ	$E_{акт}$ 4, эВ	$E_{акт}$ 5, эВ	$E_{акт}$ 6, эВ	$E_{акт}$ 7, эВ	$E_{акт}$ 8, эВ	$E_{акт}$ 9, эВ	$E_{акт}$ 10, эВ
I	4	0,79	3,87	0,43	—	—	—	—	—	—	—
II	6	0,79	1,06	0,18	1,16	0,41	—	—	—	—	—
III	3	0,99	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	6	0,67	0,64	0,18	0,55	0,55	—	—	—	—	—
V	11	0,82	1,04	1,89	0,45	0,83	1,13	0,75	1,50	1,22	0,48
VI	4	2,08	1,63	1,30	—	—	—	—	—	—	—
VII	4	2,08	0,92	1,26	—	—	—	—	—	—	—
VIII	7	0,67	2,01	0,09	0,58	1,54	0,53	—	—	—	—

Анализ результатов обнаружил, что наиболее выгодным с энергетической точки зрения способом движения протона по поверхности альфа-структуройированной борной нанотрубки является движение по пути IV, при котором протон движется вдоль прямой линии, параллельной оси тубулена.

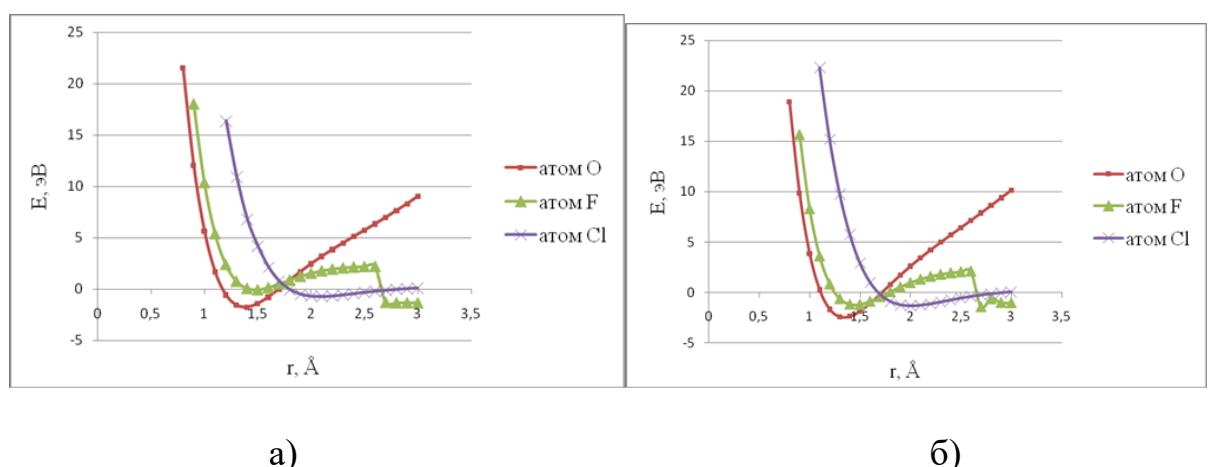
### 3.4.3 Адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора на поверхности триангулярных и альфа-структуройированных борных нанотрубок

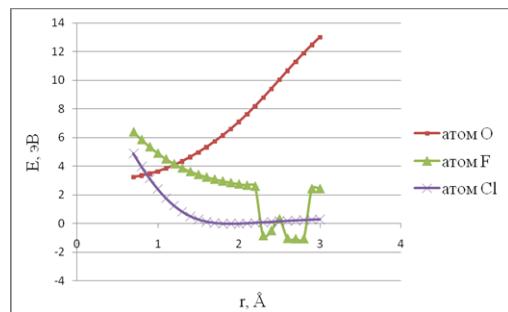
Смоделированы и изучены процессы адсорбции атомарных кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности триангулярных и альфа-структуройированных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6). Варианты

расположения центров адсорбции на поверхности БНТ были выбраны такими же, как и при адсорбции атомарного водорода: над атомом бора в центре гексагона, над атомом бора в узле гексагона (для триангулярной борной нанотрубки эти варианты идентичны по атомному окружению), над свободным центром гексагона (для альфа-структурой нанотрубки). В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые, описывающие процессы адсорбции (рис. 3.4.9-3.4.11), и определены основные характеристики процесса (таблица 3.4.7, 3.4.8).



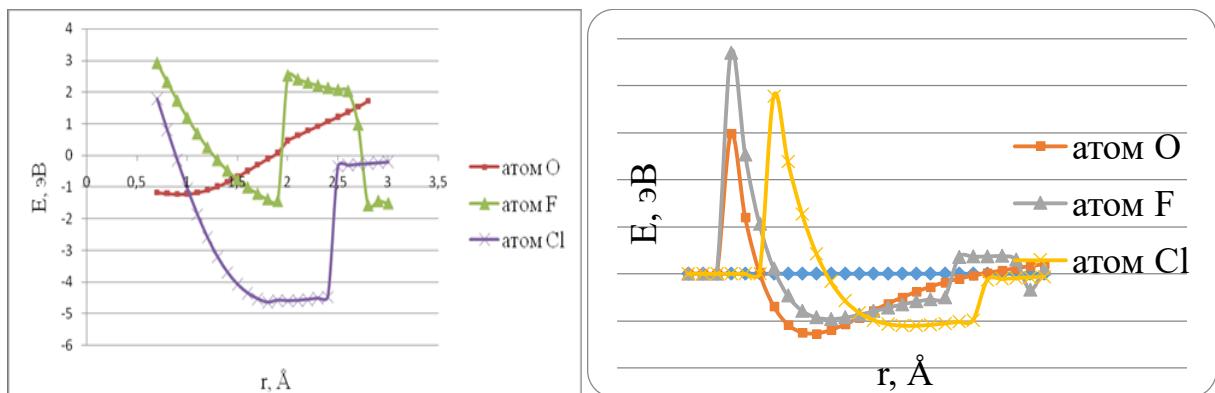
**Рис. 3.4.9.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности борной триангулярной нанотрубки для варианта над атомом бора: а) (6, 0), б) (6, 6).





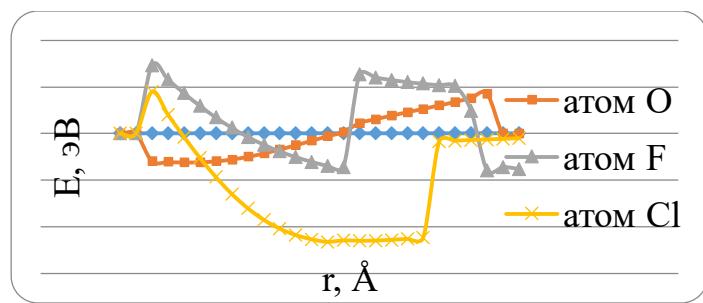
б)

**Рис. 3.4.10.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности борной альфа-структурой нанотрубки (6, 0): а) над атомом бора в центре гексагона, б) над атомом бора в узле гексагона, в) над свободным центром гексагона.



а)

б)



в)

**Рис. 3.4.11.** Энергетические кривые процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности борной альфа-структурой нанотрубки (6, 6): а) над атомом бора в центре гексагона, б) над атомом бора в узле, в) над свободным центром гексагона.

**Таблица 3.4.7.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности триангулярных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6) для расположения их над атомом бора:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E$  – высота потенциального барьера;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели.

БНТ	атом	$r_{\text{ад1}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад1}}, \text{эВ}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
(6, 0)	O	1,4	-1,56	—	1,84
	F	2,6/1,4	-1,08/-0,74	3,51	0,82
	Cl	2,1	-0,78	—	0,84
	БНТ	—	—	—	1,80
(6, 6)	O	1,4	-5,96	3,86	1,07
	F	1,5	-4,10	—	0,51
	Cl	2,1	-6,44	—	0,26
	БНТ	—	—	—	1,09

**Таблица 3.4.8.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности альфа-структурных борных нанотрубок (6, 0) и (6, 6) для вариантов: I - над атомом бора в центре гексагона, II - над атомом бора в узле гексагона, III - над центром гексагона, в котором отсутствует атом бора;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E$  - высота потенциального барьера;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели.

БНТ	Атом	Вариант	$r_{\text{ад1}}$ , Å	$E_{\text{ад1}}$ , эВ	$\Delta E_1$ эВ	$r_{\text{ад2}}$ , Å	$E_{\text{ад2}}$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ
(6, 0)	O	I	1,4	-1,76	—	—	—	1,34
		II	1,3	-2,43	—	—	—	1,29
		III	—	—	—	—	—	—
	F	I	2,9	-1,33	3,52	1,5	-0,05	—
		II	2,7	-1,40	3,55	1,5	-1,16	0,30
		III	2,7	-1,08	1,38	2,3	-0,86	—
	Cl	I	2,1	-0,75	—	—	—	0,31
		II	2,0	-1,34	—	—	—	0,30
		III	1,9	-0,02	—	—	—	—
	БНТ		—	—	—	—	—	0,68
(6, 6)	O	I	1,4	-4,47	—	—	—	0,78
		II	1,4	-6,36	—	—	—	0,80
		III	0,9	-1,22	—	—	—	0,86
	F	I	2,9	-1,61	3,91	1,5	-2,62	0,33
		II	2,9	-1,68	3,56	1,5	-4,79	0,32

		III	2,8	-1,58	4,11	1,9	-1,44	0,34
Cl		I	2,2	-4,40	—	—	—	0,33
		II	2,1	-5,25	—	—	—	0,31
		III	1,8	-4,64	—	—	—	0,32
	БНТ		—	—	—	—	—	0,90

**Таблица 3.4.9.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на поверхности гексагональных, триангулярных и альфа-структурных борных нанотрубок (6, 6) для расположения их над атомом бора:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной щели. (сравнительные данные).

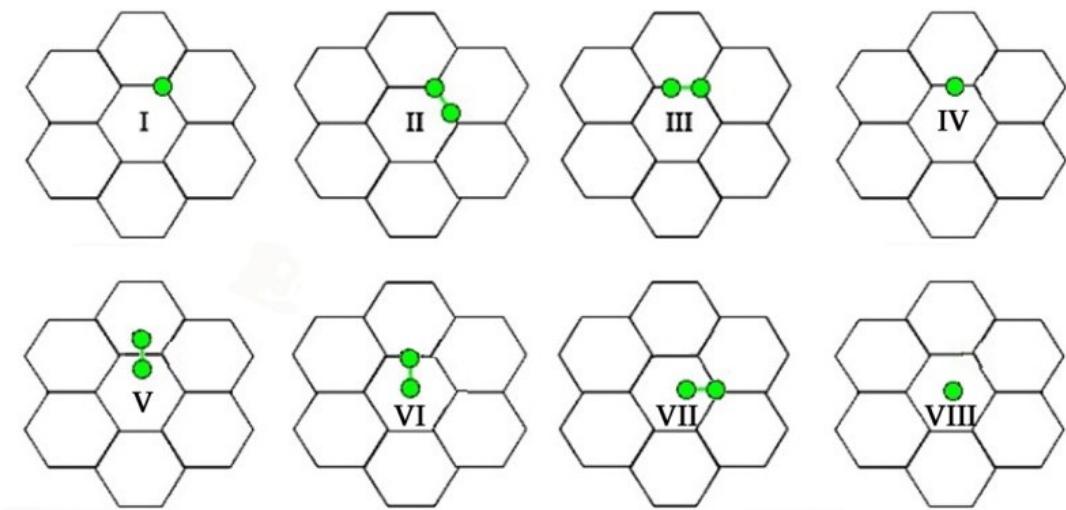
Атом	Вид БНТ	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
O	Некс-БНТ	1,4	-3,70
	Альфа - БНТ	1,4	-4,47
	Триангулярная	1,4	-5,96
F	Некс-БНТ	1,6	-1,86
	Альфа - БНТ	1,5	-2,62
	Триангулярная	1,5	-4,10
Cl	Некс-БНТ	2,0	-0,02
	Альфа - БНТ	2,2	-4,40
	Триангулярная	2,1	-6,44

Сравнение основных характеристик процесса адсорбции атомов кислорода, фтора и хлора на поверхности борных нанотрубок различных видов (гексагональной, триангулярной, альфа-структуройированной) для варианта расположения выбранных атомов над атомом бора показал (таблица 3.4.9), что, как и в случае адсорбции атома водорода на поверхности БНТ разных видов, структурное модифицирование гексагональной БНТ (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаление части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структуройированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии адсорбции атомов при их взаимодействии с поверхностью модифицированных нанотрубулярных структур. Причем наилучшей активностью в отношении всех выбранных адсорбирующихся атомов обладает триангулярная борная нанотрубка (значения энергий адсорбции наибольшие). Таким образом, можно утверждать, что структурное модифицирование борных нанотрубок является одним из способов управления сорбционной активностью БНТ.

#### **3.4.4 Адсорбция молекулярного кислорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки**

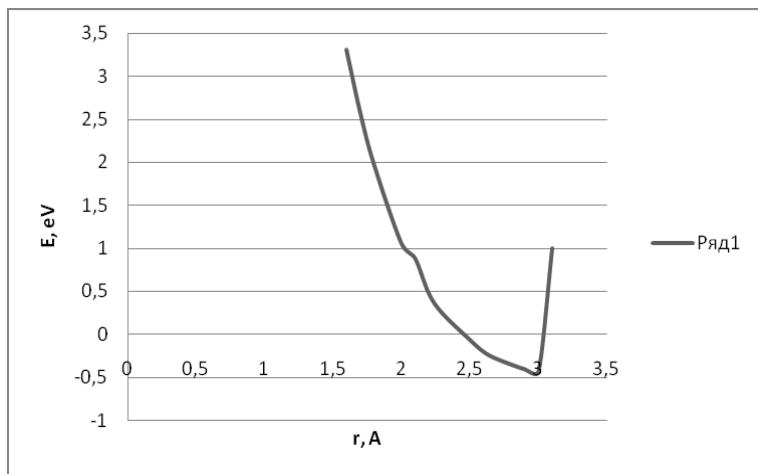
Был смоделирован и изучен процесс адсорбции молекулы кислорода к гексагональной борной нанотрубке (6, 6). Рассмотрены восемь вариантов ориентации молекулы кислорода  $O_2$  относительно поверхности трубы, представленных на рис. 3.4.12: I - молекула ориентирована на атом бора поверхности перпендикулярно ей, II и III – молекула расположена параллельно различным связям В - В, IV - молекула ориентирована над центром связи В – В перпендикулярно поверхности БНТ (перпендикулярно продольной оси трубы), V - молекула ориентирована над центром связи В – В параллельно продольной оси нанотрубки, VI - молекула расположена

параллельно оси нанотрубки и ориентирована от центра связи к центру гексагона, VII – молекула ориентирована от атома бора к центру гексагона параллельно поверхности нанотрубки, VIII – молекула ориентирована на центр борного гексагона перпендикулярно поверхности нанотрубки.



**Рис. 3.4.12.** Варианты ориентации молекулы кислорода при ее адсорбции на поверхности гексагональной борной нанотрубки.

Процессы адсорбции моделировались пошаговым приближением молекулы  $O_2$  к выбранным центрам на поверхности нанотрубки. Выполненные расчеты позволили построить энергетические кривые процессов адсорбционного взаимодействия молекулы кислорода и БНТ, их анализ установил, что для варианта I ориентации молекулы  $O_2$  относительно поверхности БНТ адсорбция возможна, этому соответствует расстояние  $r_{ad} = 2,9 \text{ \AA}$  и энергия  $E_{ad} = 0,49 \text{ эВ}$  (рис. 3.4.13). Реализуется физическая адсорбция.



**Рис. 3.4.13.** Энергетическая кривая процесса присоединения молекулы кислорода к внешней поверхности борной нанотрубки (6, 6) для варианта I.

Для варианта II ориентации молекулы обнаружен минимум энергии  $E_{\text{ад}} = 8,39$  эВ, соответствующей расстоянию  $r_{\text{ад}} = 2,4$  Å, но для достижения данного энергетического состояния молекула  $O_2$  должна преодолеть потенциальный барьер высотой 14,45 эВ, что делает процесс адсорбции кислорода для данного варианта практически невозможным. Для вариантов III – VI адсорбция невозможна. Для варианта VII наблюдается физическая адсорбция на расстоянии 2,5 Å. Некоторые характеристики процессов представлены в таблице 3.4.10.

**Таблица 3.4.10.** Некоторые характеристики процессов адсорбции молекулярного кислорода на поверхности борной нанотрубки для реализуемых вариантов ориентации молекулы  $O_2$  относительно поверхности тубулена:  $E_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции.

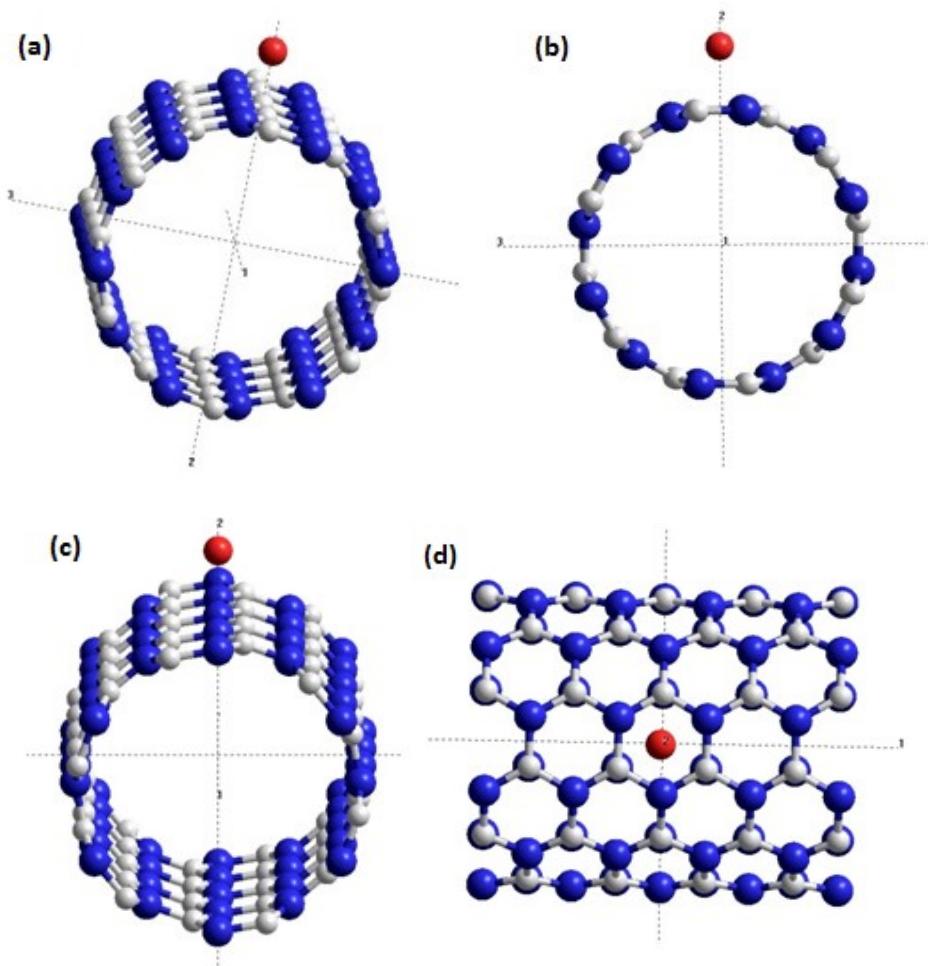
	I	II	VII
$r_{\text{ад}}, \text{Å}$	2,9	2,4	2,5
$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	0,49	8,39	0,69

### **3.5 Сорбционная активность боронитридных нанотрубок**

Следуя за логикой структурного модифицирования нанотруб, приходим к следующей стадии – модифицирование борных гексагональных нанотрубок путем замены половины атомов бора на атомы азота. Получаемые нанотрубки с чередующимися атомами бора и азота в уздах гексагонов называются боронитридными. Следует отметить, что в настоящее время осуществлен синтез боронитридных нанотрубок (БНТ, или BN-тубуленов). Поскольку БНТ также являются поверхностными структурами, то можно говорить о сорбционных свойствах этих наносистем. Рассмотрим, какова сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении атомов газовой фазы.

#### **3.5.1 Сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора**

Изучены процессы адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора к внешней поверхности однослойных боронитридных нанотрубок (6, 6), (8, 8), (10, 10), (8, 0), (10, 0), (12, 0) [200]. Рассмотрены четыре варианта ориентации атомов относительно поверхности тубулена: 1 - над атомом бора, 2 - над центром связи B - N, 3 - над атомом азота, 4 - над центром BN-гексагона. На рис. 3.5.1 в качестве примера изображен молекулярный кластер BN-нанотрубки (6, 6), содержащий четыре слоя гексагонов, с адсорбированным атомом кислорода в выбранных вариантах его расположения. Как и ранее, процесс поделировался пошаговым приближением атома газа к поверхности нанотрубки вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси тубулена и проходящего через выбранную точку поверхности, соответствующую вариантам 1 – 4. Выполненные расчеты позволили определить основные характеристики адсорбции.



**Рис. 3.5.1.** Модели взаимодействующих BN-тубулен (6, 6) и атома кислорода: а - вариант I ориентации атома О, б - вариант II ориентации, в - вариант III ориентации, д - вариант IV ориентации положение; атом кислорода изображен в виде шара красного цвета.

На рис. 3.5.2 изображены энергетические кривые, описывающие взаимодействие атома кислорода с внешней поверхностью BN-нанотрубки. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что атом кислорода для варианта II ориентации его относительно поверхности BNNT адсорбируется на поверхности нанотруб (6, 6), (10, 10), (8, 0), (10, 0) и (12, 0). При адсорбции атома О на поверхности трубы (8, 8) образовывается метастабильная система. Наибольшая энергия адсорбции для варианта II

ориентации атомарного кислорода относительно поверхности нанотрубки получена при адсорбции на поверхности BN-тубулена (12, 0):  $E_{\text{ад(II)}} = -2,24$  эВ. Расстояние адсорбции при этом составляет  $r_{\text{ад}} = 1,3$  Å. Как видно из рисунка, для образования химической связи атом кислорода должен преодолеть энергетический барьер высотой  $E_{\text{акт}} \approx 1$  эВ (энергия активации) на расстоянии  $r \approx 2$  Å от поверхности. Вероятность преодоления барьера атомом кислорода зависит от величины кинетической энергии  $E_{\text{k}}$  налетающего на барьер атома, которую можно рассчитать по формуле:

$$E_{\text{k}} = \frac{3}{2} kT,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Для определенности считаем, что газ атомов кислорода обладает температурой  $T = 300$  К, тогда кинетическая энергия атома при заданной температуре будет равна  $E_{\text{k}} = 0,038$  эВ. Очевидно, ее недостаточно для преодоления атомом кислорода потенциального барьера в условиях комнатной температуры, необходимы дополнительные внешние усилия (например, давление).

Далее было изучена адсорбция атомов H, F, Cl на поверхности BN-нанотрубки. Анализ энергетических кривых (рис. 3.5.2 – 3.5.7) показал, что для атома фтора адсорбция реализуется только в положениях I, II, IV; для атома хлора – в положении II, для атома водорода – в положении III на поверхности трубки (12, 0) (см. рис. 3.5.2). Для атома водорода потенциальный барьер равен 1,1 эВ и расположен на расстоянии 1,4 Å от поверхности трубы. Атом фтора при приближении к нанотрубке должен преодолеть потенциальный барьер  $\approx 1$  эВ на расстоянии 2,6 Å и 2,0 Å для вариантов II и IV ориентации, соответственно. При ориентации I атома фтора относительно поверхности тубулена наблюдаются два потенциальных барьера и две потенциальные ямы на пути атома:  $E_{\text{акт(1)}} \approx 0,8$  эВ и  $E_{\text{акт(2)}} \approx 0,9$  эВ на расстояниях 2,8 Å и 2,0 Å, соответственно. Атом хлора должен преодолеть наименьший, по сравнению с другими атомами, потенциальный барьер  $E_{\text{акт(1)}} \approx 0,7$  эВ на расстоянии 2,2 Å.

На рис. 3.5.2 и 3.5.3 изображены профили потенциальной энергии процесса адсорбции при ориентации III адатомов относительно внешней поверхности боронитридной трубы. Как показали расчеты, при атаке нанотрубки газофазными атомами в направлении перпендикуляра, проведенного к продольной оси трубы и проходящего через атом азота, наиболее часто образуется метастабильное состояние адсорбционного комплекса. Так, для адсорбирующегося атома кислорода энергетический минимум находится в положительной области для тубуленов (6, 6), (8, 8), (10, 10), (8, 0), (12, 0). Энергетические кривые для адсорбции атомарного хлора на поверхность BN-тубуленов подобны. Для тубулена (10, 10) барьер, который необходимо преодолеть атому кислорода, равен 2 эВ, для остальных BN-нанотрубок потенциальный барьер примерно равен 1 эВ. Заметим, что атом кислорода при присоединении к нанотрубке (12, 0) может адсорбироваться на поверхности тубулена при температуре  $T \geq 700$  К на расстоянии 1,4 Å.

Результаты исследования процесса адсорбции для варианта I ориентации газофазных атомов относительно поверхности боронитридной нанотрубки представлены на рис. 3.5.4. Для атома фтора на некоторых кривых имеются двойные минимумы, что говорит о реализации механизма, который может привести не только к физической, но и к химической сорбции.

Для варианта IV ориентации выбранных атомов анализ энергетических кривых, полученных в результате выполненных расчетов и приведенных на рис. 3.5.5, установил, что при адсорбции возможно образование лишь метастабильного комплекса и только для атома фтора, взаимодействующего с тубуленами (6, 6), (8, 8), (10, 10), (8, 0) и (10, 0).

Для тубулена (6, 6) наблюдается адсорбция атома кислорода при ориентации варианта II, а для варианта III кислород будет образовывать с BN-тубуленом метастабильный адсорбционный комплекс, значение энергии адсорбции близко к нулю. Для атомов фтора и хлора также наблюдается образование метастабильных адсорбционных комплексов: для фтора в вариантах II, III и IV ориентации, а для хлора при ориентациях II и III. Ширина

запрещенной энергетической щели при адсорбции атомов кислорода и хлора в положениях II и III составляет  $\Delta E_g \approx 0,51$  эВ, что является характерным для полупроводников. Ширина запрещенной щели комплекса в случае адсорбции атома F несколько больше  $\Delta E_g \approx 0,64$  эВ. Однако, учитывая факт, что использование модели молекулярного кластера дает завышенные значения  $\Delta E_g$ , можно утверждать, что адсорбция выбранных атомов приводит к появлению металлической проводимости полученного адсорбционного комплекса.

Анализ перераспределения электронной плотности показал, что при взаимодействии с боронитридной нанотрубкой атом кислорода приобретает отрицательный заряд, т.е. происходит перенос электронной плотности от атомов нанотрубки трубки к атому кислорода. То есть во всех случаях в системе появляются дополнительные носители.

В таблицах 3.5.1 – 3.5.6 представлены некоторые характеристики процессов адсорбции выбранных газофазных атомов на поверхности боронитридных нанотрубок.

**Таблица 3.5.1.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки (6, 6) для вариантов 1 – 4 ориентации атомов:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд.

Атом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
O	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-0,40	0,45	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	1,2	1,5	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,51	0,51	-
	$q_O$	-	-0,32	-0,49	-
F	$E_{\text{ад}}$ , эВ	2,59	0,95	0,97	1,03
	$r_{\text{ад}}$ , Å	1,6	3,7	3,6	3,3
	$\Delta E_g$ , эВ	0,62	0,65	0,65	0,65

	$q_F$	-0,307	-0,09	-0,09	-0,09
CL	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	-	0,71	0,65	-
	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	-	2,3	2,4	-
	$\Delta E_g, \text{эВ}$	-	0,53	0,52	-
	$q_{\text{Cl}}$	-	-0,27	-0,29	-

На поверхности тубулена (8, 8) выбранные атомы не адсорбируются, но существуют метастабильные состояния для атома фтора во всех возможных вариантах положения атома над поверхностью трубы (см. табл. 3.5.2). Для кислорода метастабильное состояние наблюдается в случае варианта III ориентации. Для атома хлора (как и в случае адсорбции на поверхность БННТ (6, 6)) в результате адсорбции образуется метастабильный комплекс на расстоянии 2,4 Å атома от поверхности, то есть для реализации адсорбции требуется наличие дополнительных внешних условий.

**Таблица 3.5.2.** Некоторые характеристики адсорбции атомов O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки (8, 8) для вариантов 1 – 4 ориентации атомов:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд.

Адатом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
O	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	-	-	0,58	-
	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	-	-	1,4	-
	$\Delta E_g, \text{эВ}$	-	-	0,49	-
	$q_O$	-	-	-0,529	-
F	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	1,60	2,10	1,47	2,10
	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	2,6	2,2	2,8	2,2
	$\Delta E_g, \text{эВ}$	0,66	0,68	0,65	0,67

	$q_F$	-0,029	-0,018	-0,0557	-0,018
CL	$E_{ad}$ , эВ	-	-	0,68	-
	$r_{ad}$ , Å	-	-	2,4	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	-	0,52	-
	$q_{Cl}$	-	-	-0,283	-

Исследование боронитридной трубы (10, 10) показало, что атом кислорода адсорбируется на поверхности нанотрубки в случае варианта II ориентации. Для варианта III образуется метастабильный адсорбционный комплекс. Атом фтора будет образовывать метастабильные состояния во всех четырех вариантах ориентации его относительно поверхности (табл. 3.5.3). Атомы водорода и хлора не адсорбируются на поверхности БННТ (10, 10).

**Таблица 3.5.3.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки типа (10, 10) для вариантов 1 – 4 ориентации атомов:  $E_{ad}$  – энергия адсорбции,  $r_{ad}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд.

Атом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
O	$E_{ad}$ , эВ	-	-0,04	0,66	-
	$r_{ad}$ , Å	-	1,2	1,4	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,57	0,68	-
	$q_O$	-	-0,249	-0,515	-
F	$E_{ad}$ , эВ	0,23	0,52	0,41	0,86
	$r_{ad}$ , Å	3,4	3,2	3,4	3,0
	$\Delta E_g$ , эВ	0,89	0,89	0,89	0,89
	$q_F$	0	-0,002	-0,002	-0,001

Для нанотрубки (8, 0) адсорбция кислорода возможна для варианта 2 ориентации атома булена, расстояние адсорбции равно 1,3 Å. Для варианта 3

образуется метастабильный адсорбционный комплекс «БНТ – атом О». Атом фтора образует метастабильные комплексы при рассмотрении вариантов 1, 2, 3 и 4. Атом хлора, взаимодействуя с BN-тубулоном (8, 0), образует метастабильный комплекс в положении II. Во всех случаях электронная плотность переходит от атома газовой фазы к атомам нанотрубки.

Для боронитридных трубок типа (10, 0) возможно образование адсорбционных комплексов с атомом кислорода в положениях 2 и 3 (табл. 3.5.4). Метастабильное состояние возникает при адсорбции атома водорода в положении 3. Атом хлора образует метастабильные состояния вариантов 2 и 3 на расстояниях 2,2 Å, 2,3 Å, соответственно. Для атома фтора все получаемые комплексы метастабильны. Преимущественно происходит перенос электронной плотности от атома газа к нанотрубке.

Для BN-трубки типа (12, 0) наблюдается адсорбция водорода в положении 3 на расстоянии 1,2 Å, кислорода - в положении 2 на расстоянии 1,3 Å, фтора - в положении 1, 2 и 4, хлора - в положении 2 на расстоянии 1,9 Å от центра связи B - N (табл. 3.5.5), т.е. реализуется химическая адсорбция. Метастабильное состояние возникает при адсорбции атома кислорода для варианта 3 ориентации. Величина ширины запрещенной щели в этом случае больше величин, полученных для других рассмотренных тубулонов. Электронная плотность также переносится от атомов газов на поверхность нанотрубки, увеличивая число носителей в ней.

**Таблица 3.5.4.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки (8, 0) для вариантов 1 – 4 ориентации атомов:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд.

Атом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
O	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-0,72	0,32	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	1,3	1,4	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,24	0,00	-
	$q_O$	-	-0,191	-0,5318	-
F	$E_{\text{ад}}$ , эВ	2,50 / 3,22	1,49	1,44	2,13
	$r_{\text{ад}}$ , Å	2,2 / 1,5	2,6	2,8	2,4
	$\Delta E_g$ , эВ	0,15/0,05	0,18	0,19	0,21
	$q_F$	-0,087 / - 0,395	-0,057	-0,041	-0,042
CL	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	0,69	-	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	2,2	-	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,04	-	-
	$q_{\text{Cl}}$	-	-0,261	-	-

Наиболее ярко сорбционная активность в отношении газофазных атомов проявилась для боронитридного тубулена (12, 0). Таблицы 3.5.8, 3.5.9 содержит сводные результаты расчетов процесса адсорбции для всех вариантов расположения адсорбирующихся атомов относительно поверхности БНТ, в том числе, при которых система находится в метастабильных состояниях. Из таблицы 3.6.1.8 видно, что атом фтора образует наибольшее число метастабильных состояний.

**Таблица 3.5.5.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов H, O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки типа (10, 0) для вариантов 1 - 4 ориентации атомов:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд е.

Атом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
H	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-	1,68	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	-	1,1	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	-	0,21	-
	$q_H$	-	-	0,2066	-
O	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-1,14	-0,06	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	1,3	1,4	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,05	0,09	-
	$q_O$	-	-0,198	-0,556	-
F	$E_{\text{ад}}$ , эВ	0,77 / 2,03	1,05	1,23	1,54
	$r_{\text{ад}}$ , Å	3,0 / 1,6	3,2	3,1	2,8
	$\Delta E_g$ , эВ	0,06/ 0,01	0,04	0,02	0,02
	$q_F$	-0,030/ - 0,293	-0,058	-0,158	-0,130
Cl	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	0,58	0,50	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	2,2	2,3	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	0,05	0,09	-
	$q_{Cl}$	-	-0,278	-0,335	-

**Таблица 3.5.6.** Некоторые характеристики процесса адсорбции атомов H, O, F, Cl на внешней поверхности боронитридной нанотрубки типа (12, 0) для вариантов 1 - 4 ориентации атомов:  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $q$  – заряд.

Атом	Хар-ки	Варианты ориентации атомов			
		1	2	3	4
H	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-	-0,05	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	-	1,2	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	-	2,01	-
	$q_H$	-	-	0,258	-
O	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-2,24	0,09	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	1,3	1,4	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	2,77	2,93	-
	$q_O$	-	-0,196	-0,545	-
F	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-0,43/ -0,01	-0,02	-	-0,04
	$r_{\text{ад}}$ , Å	2,4/1,5	2,2	-	2,1
	$\Delta E_g$ , эВ	4,85 / 4,80	4,92	-	4,83
	$q_F$	-0,815/ - 0,422	-0,822	-	-0,869
Cl	$E_{\text{ад}}$ , эВ	-	-0,30	-	-
	$r_{\text{ад}}$ , Å	-	1,9	-	-
	$\Delta E_g$ , эВ	-	4,87	-	-
	$q_{\text{Cl}}$	-	-0,617	-	-

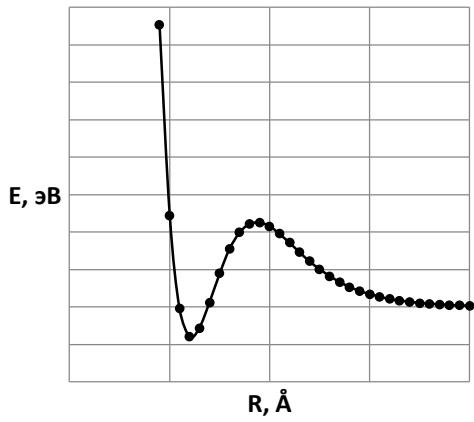
**Таблица 3.5.7.** Сводные результаты состояний адсорбционных комплексов для всех вариантов расположения адсорбирующихся атомов H, O, F, Cl на внешней поверхности однослойных боронитридных нанотрубок: 1 - над атомом бора, 2 - над центром связи B - N, 3 - над атомом азота, 4 - над центром BN-гексагона.

Стабильный адсорбционный комплекс с БННТ	H	O	F	CL
(6, 6)	-	2	-	-
(8, 8)	-	-	-	-
(10, 10)	-	2	-	-
(8, 0)	-	2	-	-
(10, 0)	-	2,3	-	-
(12, 0)	3	2	1,2,4	2
Метастабильный комплекс с БННТ	H	O	F	CL
(6, 6)	-	3	1,2,3,4	1,2,3
(8, 8)	-	3	1,2,3,4	3
(10, 10)	-	3	1,2,3,4	-
(8, 0)	-	3	1,2,3,4	2
(10, 0)	3	-	1,2,3,4	2,3
(12, 0)	-	3	-	-

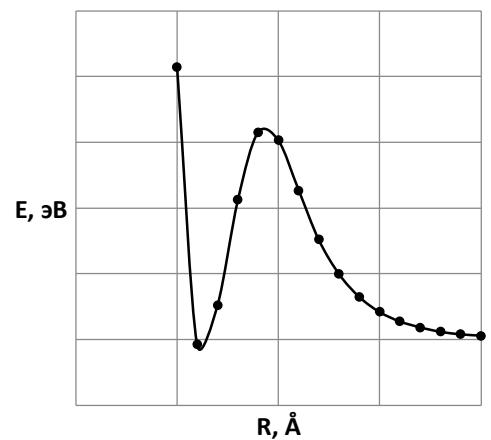
**Таблица 3.5.8.** Сводные таблицы характеристик процессов адсорбции для всех положений 1 - 4 адсорбирующихся атомов H, O, F, Cl на внешней поверхности однослойных боронитридных нанотрубок,  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции,  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $E_{\text{акт}}$  – величина потенциального барьера,  $r_b$  – расстояние между максимумом потенциального барьера и поверхностью БННТ.

БННТ	Вариант адсорбции	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{акт}}, \text{эВ}$	$r_b, \text{\AA}$
<b>Атом кислорода</b>					
(6, 6)	2	-0,40	1,2	1,1	1,9
(10, 10)	2	-0,04	1,2	1,5	1,8
(8, 0)	2	-0,72	1,3	1,1	2,0
(10, 0)	2	-1,14	1,3	0,9	1,9
(10, 0)	3	-0,06	1,4	0,8	1,9
(12, 0)	2	-2,24	1,3	1,0	2,0
<b>Атом фтора</b>					
(12, 0)	1	-0,43	2,4	0,8	2,8
(12, 0)	1	-0,01	1,5	0,9	2,0
(12, 0)	2	-0,02	2,2	0,9	2,6
(12, 0)	4	-0,04	2,1	1,0	2,0
<b>Атом хлора</b>					
(12, 0)	2	-0,30	1,9	0,7	2,2
<b>Атом водорода</b>					
(12, 0)	3	-0,05	1,2	1,1	1,4

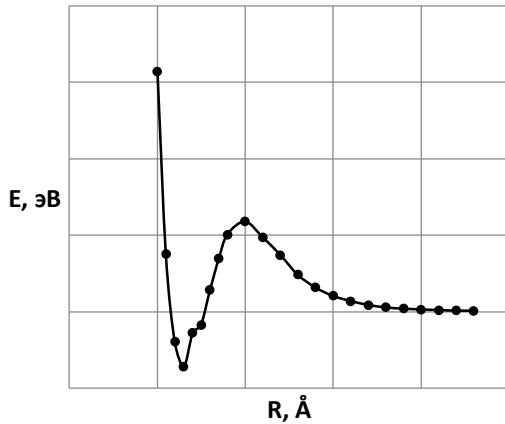
О над центром связи BN (6, 6)



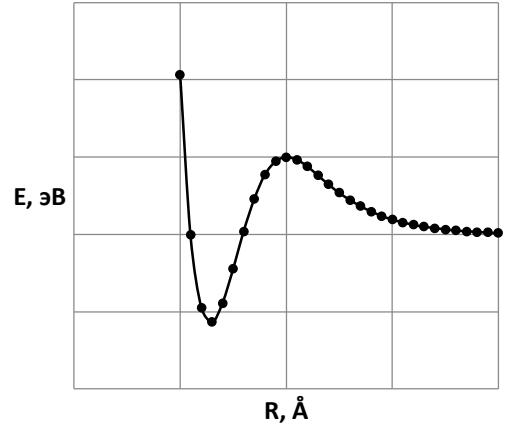
О над центром связи BN (10, 10)



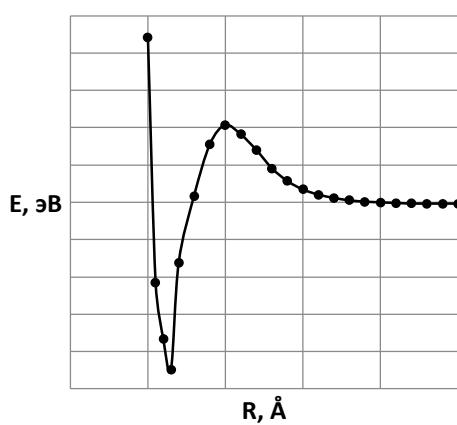
О над центром связи BN (8, 0)



О над центром связи BN (10, 0)



О над центром связи BN (12, 0)



О над атомом N (10, 0)

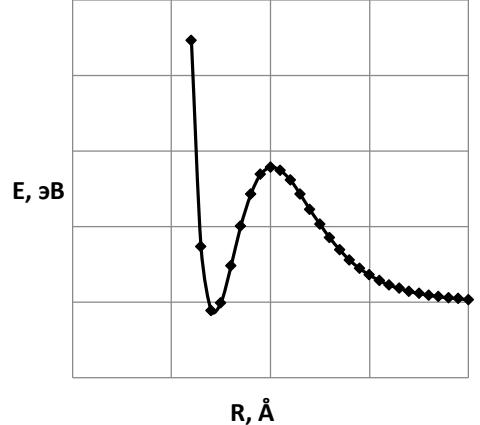
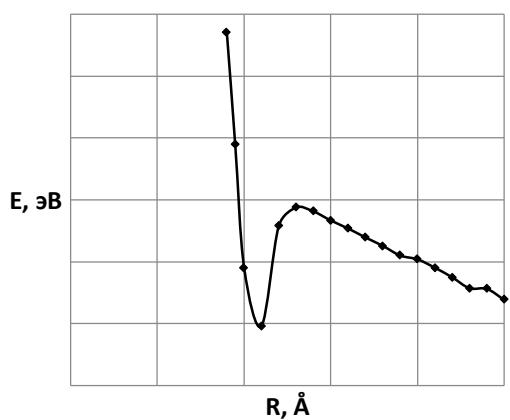
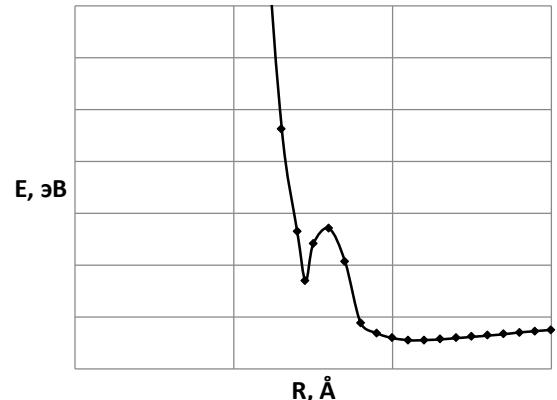


Рис. 3.5.2. Энергетические кривые процесса взаимодействия атома кислорода и БННТ (варианты адсорбции 2 и 3).

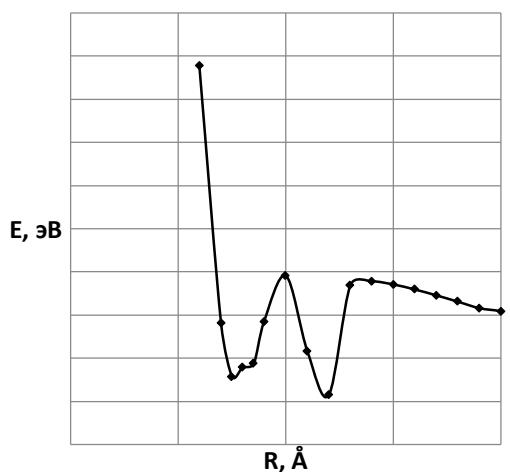
**F над центром связи BN (12, 0)**



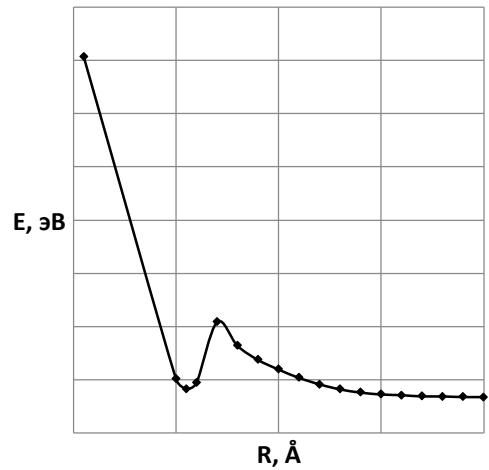
**Cl над центром связи BN (12, 0)**



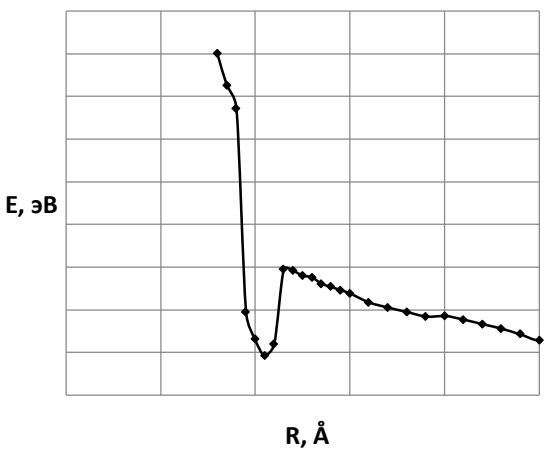
**F над атомом B (12, 0)**



**H над атомом N (12, 0)**

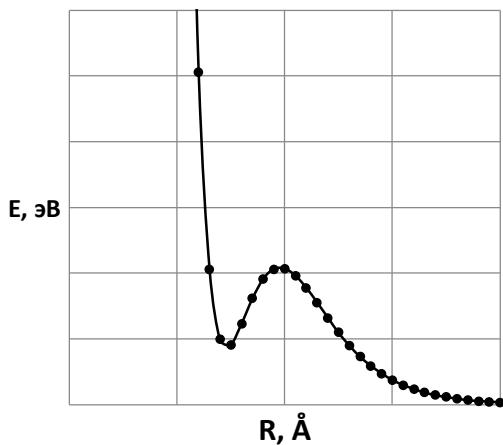


**F над центром гексагона BN (12, 0)**

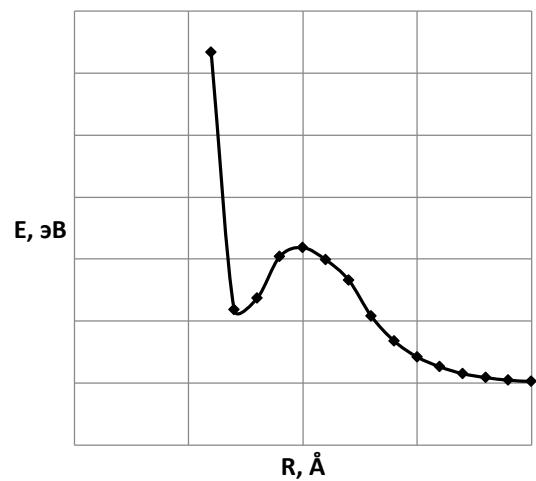


**Рис. 3.5.3.** Энергетические кривые процесса взаимодействия атомов H, F, Cl и БННТ (варианты 1 - 4 адсорбции).

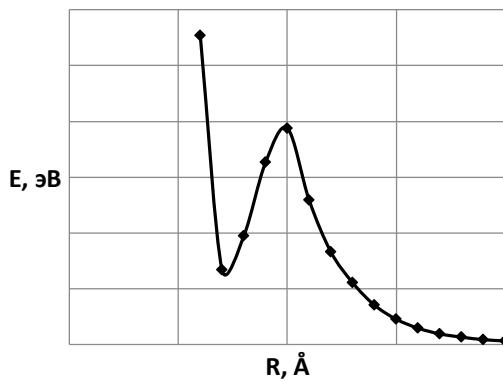
О над атомом N (6, 6)



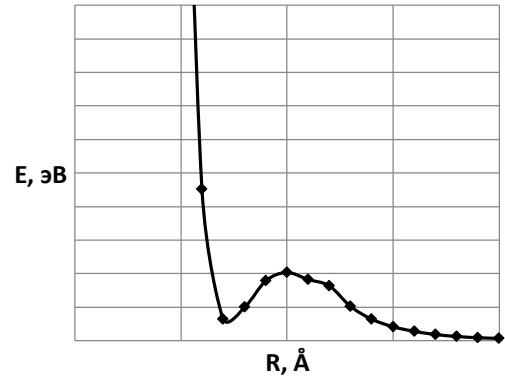
О над атомом N (8, 8)



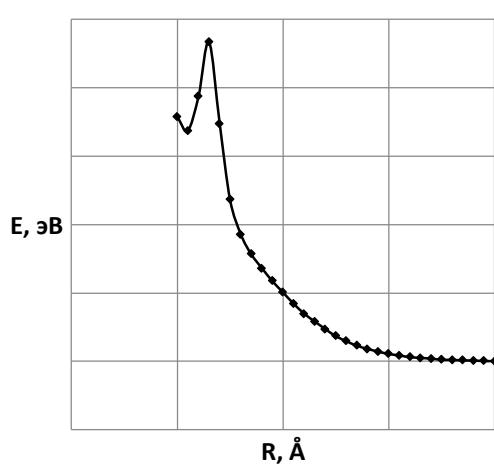
О над атомом N (10, 10)



О над атомом N (8, 0)



Н над атомом N (10, 0)



О над атомом N (12, 0)

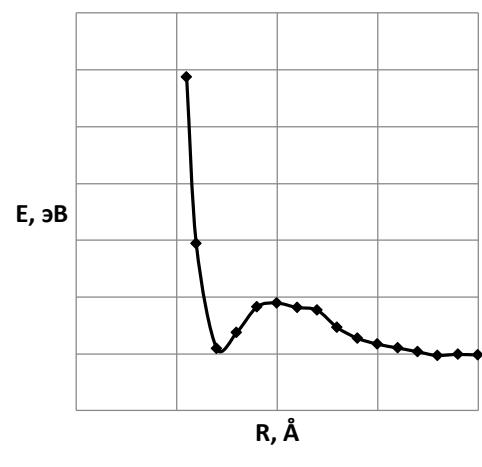
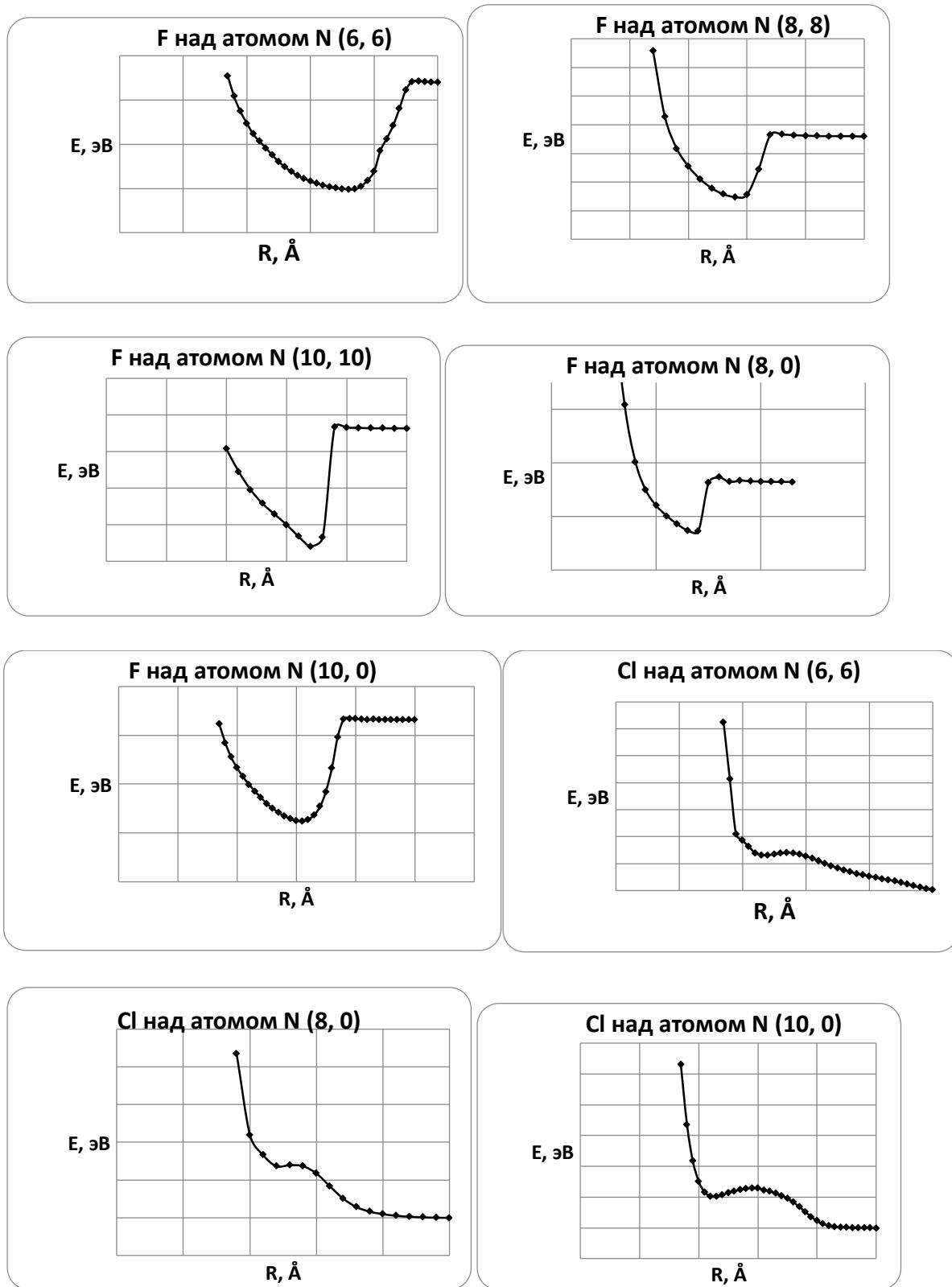
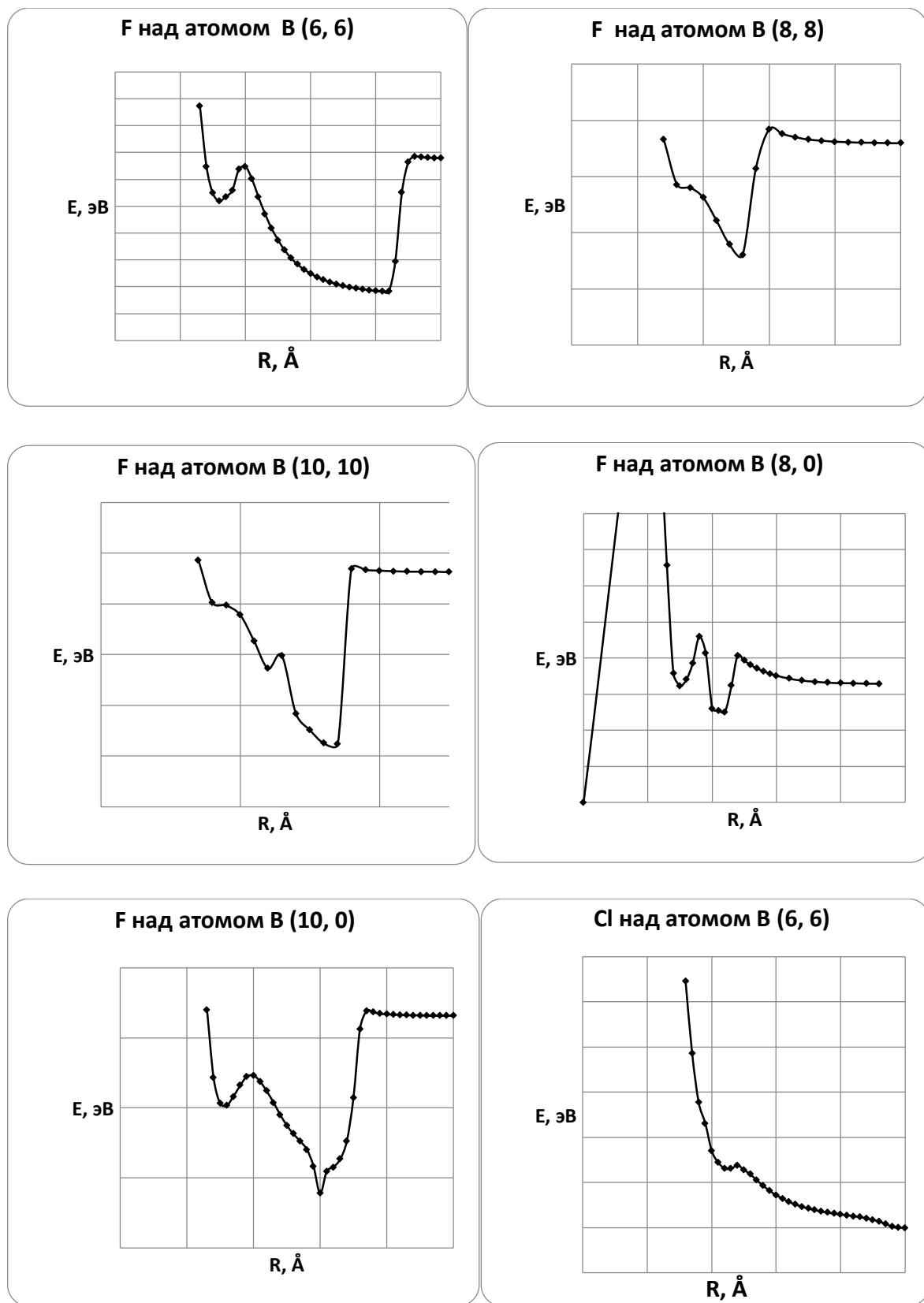


Рис. 3.5.4. Энергетические кривые процесса взаимодействия атомов H, O и BNHT (вариант 3 адсорбции).

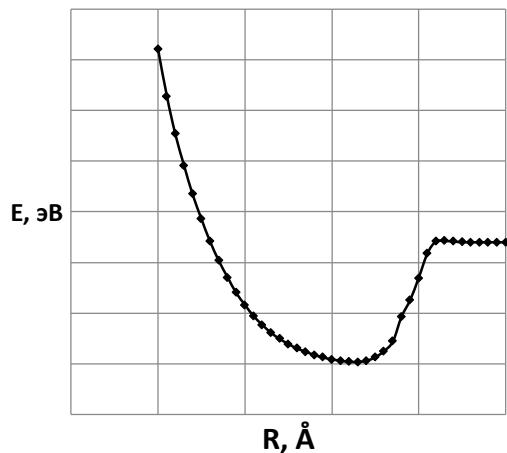


**Рис. 3.5.5.** Энергетические кривые процесса взаимодействия атомов F, Cl и BNHT (вариант 3 адсорбции).

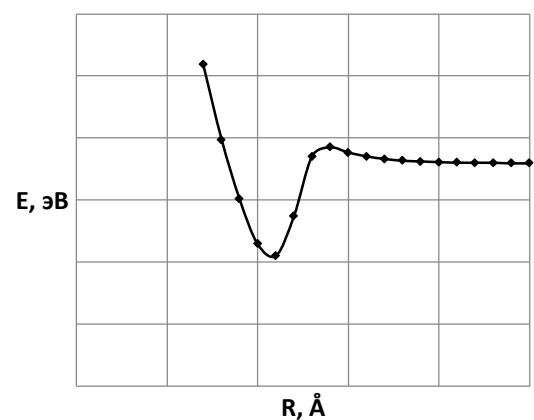


**Рис. 3.5.6.** Энергетические кривые процесса взаимодействия атомов F, Cl и БННТ (вариант 1 адсорбции).

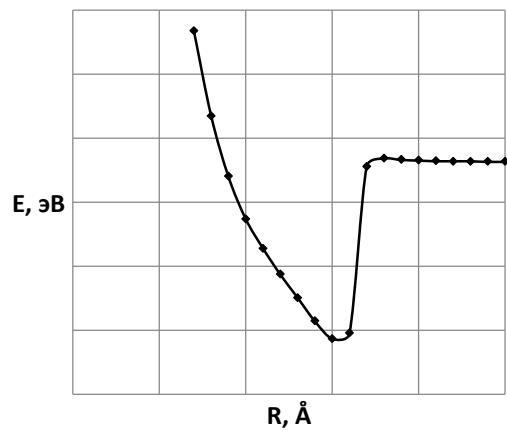
**F над центром гексагона BN (6, 6)**



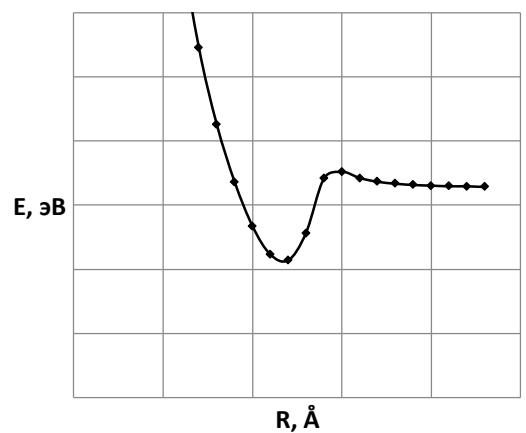
**F над центром гексагона BN (8, 8)**



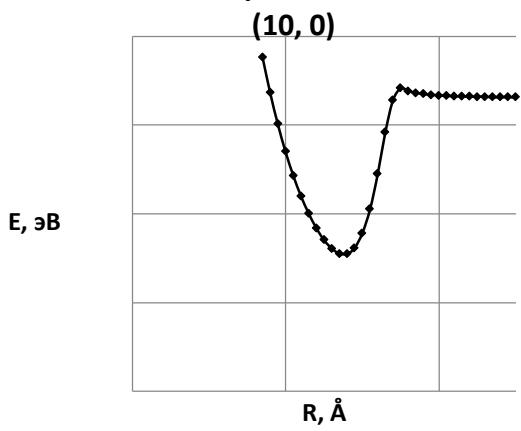
**F над центром гексагона BN (10, 10)**



**F над центром гексагона BN (8, 0)**



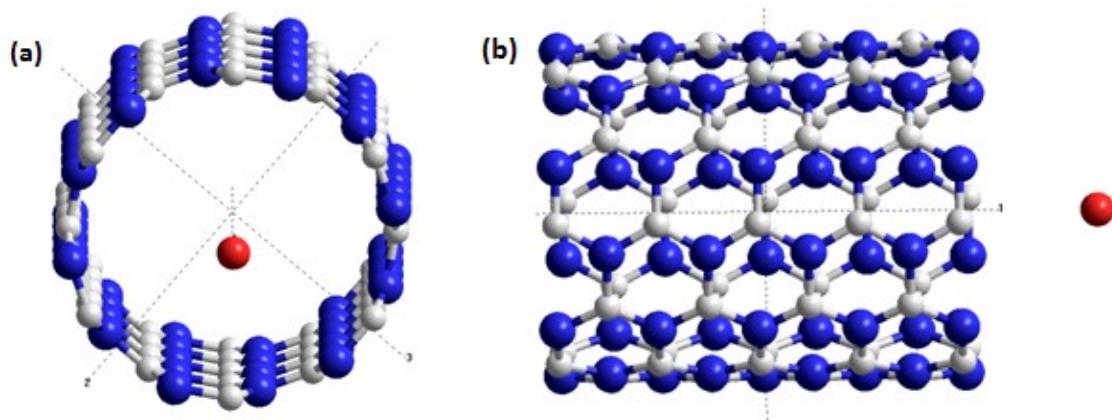
**F над центром гексагона BN**



**Рис. 3.5.7.** Энергетические кривые процесса взаимодействия атома F и БННТ (вариант 4 адсорбции).

### 3.5.2 Внутренняя сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении газофазных атомов

Была изучена внутренняя сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора путем моделирования проникновения атомов в полость BN-нанотруб (6, 6), (8, 8), (10, 10), (8, 0), (10, 0), (12, 0). Процесс заполнения атомами выбранных тубуленов моделировался путем их пошагового приближения к нанотрубке и проникновения в ее полость через торец, замкнутый водородами, вдоль главной продольной оси нанотрубки, как показано на рисунке 3.5.8.



**Рис. 3.5.8.** Модель проникновения атома кислорода в полость боронитридного тубулена (6, 6): а - вид сверху, б - вид сбоку.

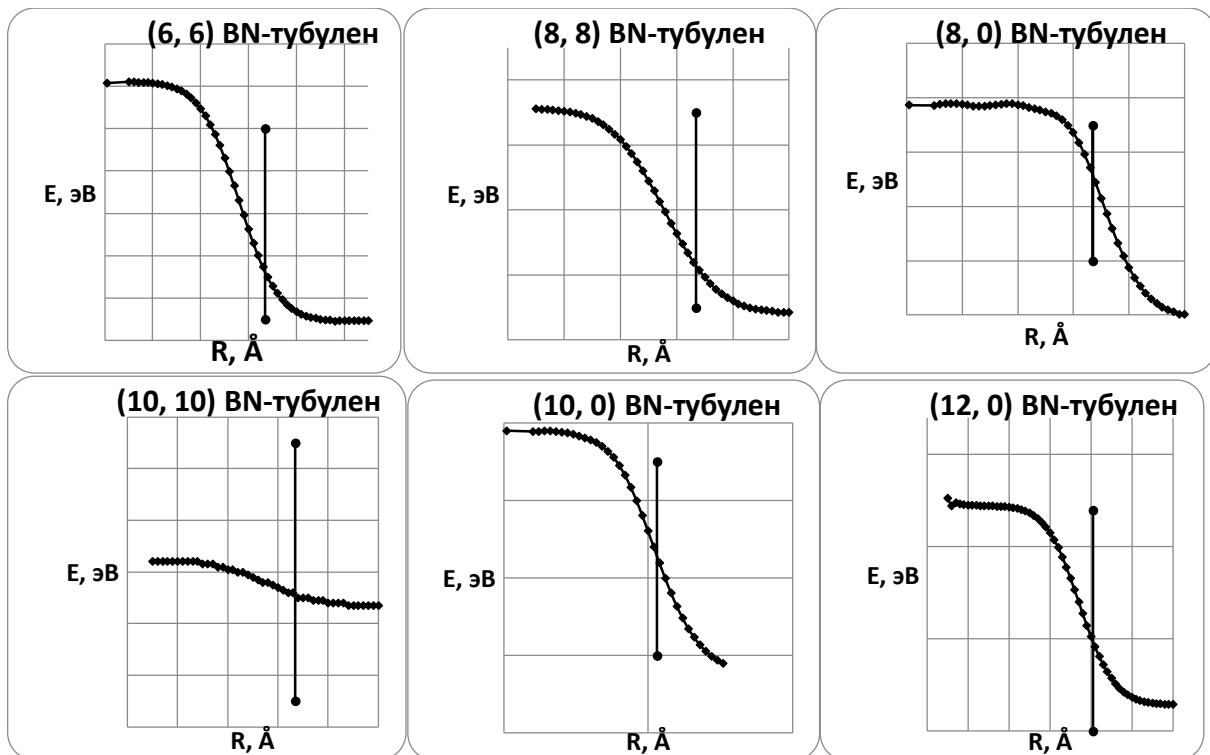
Выполненные расчеты позволили построить энергетические кривые, описывающие процесс проникновения выбранных атомов в полость БНТ, приведенные на рис. 3.5.9 – 3.5.12. Анализ кривых обнаружил невозможность капиллярного заполнения полости BN-нанотрубки атомами водорода – минимум на кривых не обнаружен. Очевидно, это связано с кулоновским отталкиванием между внедряющимся атомом водорода и водородами, замыкающими границы тубулена.

Для внедряющегося атома кислорода обнаружены минимумы на кривых, однако образующиеся комплексы метастабильны. Так, для тубулена

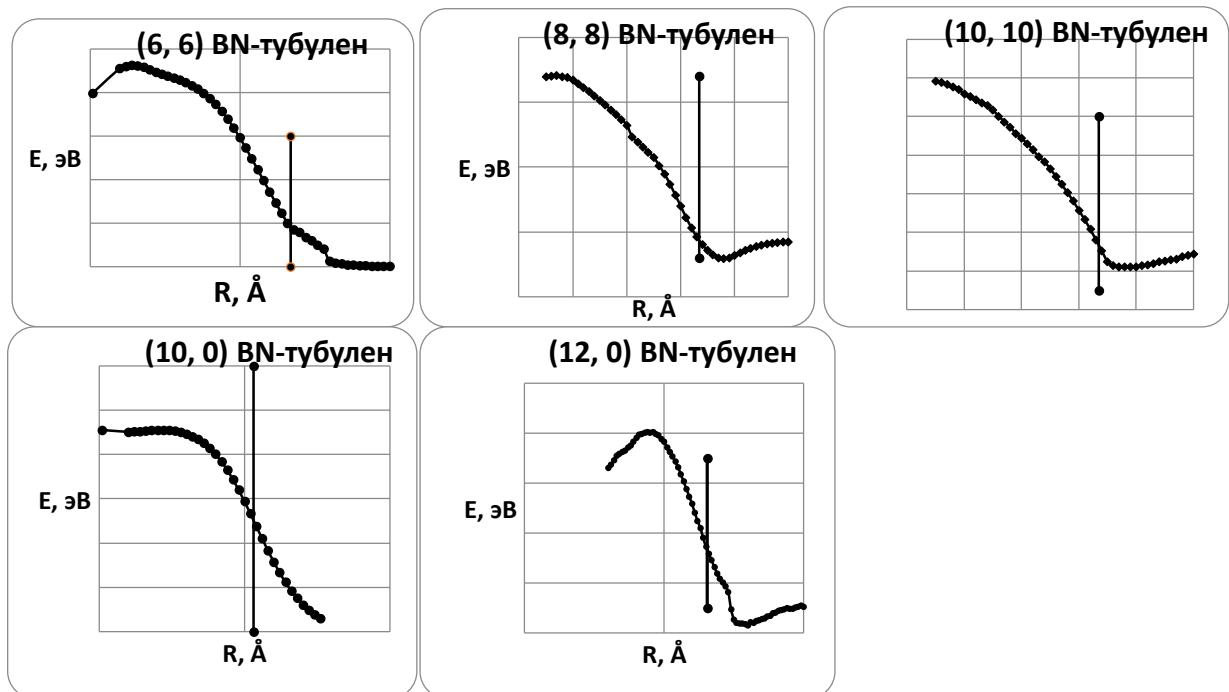
(12, 0) энергетический минимум находится на расстоянии 2,9 Å до границы трубы. Наличие минимума свидетельствует о возможности капиллярного проникновения атомов кислорода в полость BN-нанотруб, но для этого необходимы дополнительные внешние условия. Возможно, граничные атомы водорода способствуют кулоновскому притяжению между электроотрицательным атомом кислорода и электроположительными атомами водорода.

Анализ энергетических кривых капиллярного проникновения атома фтора в полость БННТ установил, что атом F может проникать только в полость трубы (12, 0). Очевидно, диаметр всех остальных нанотруб оказывается недостаточным для расположения там довольно большого атома фтора.

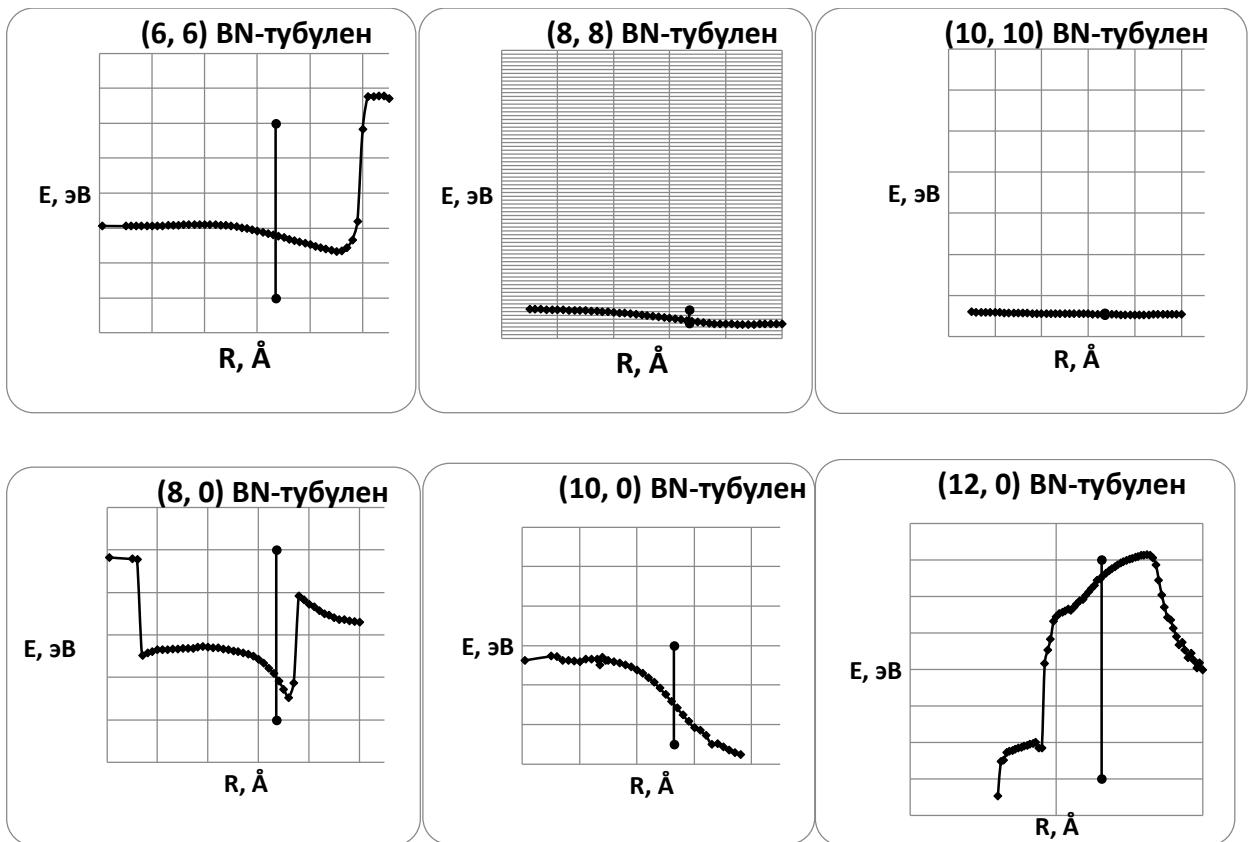
Как известно, атом хлора имеет наибольший диаметр из всех выбранных газофазных атомов. Поэтому для изучения возможности его внедрения в полость БННТ были выбраны нанотрубки наибольшего диаметра из рассмотренного ряда, а именно трубы (10, 10), (10, 0), (12, 0). Однако и для этих тубулонов оказалось невозможным капиллярное заполнение полости атомом хлора.



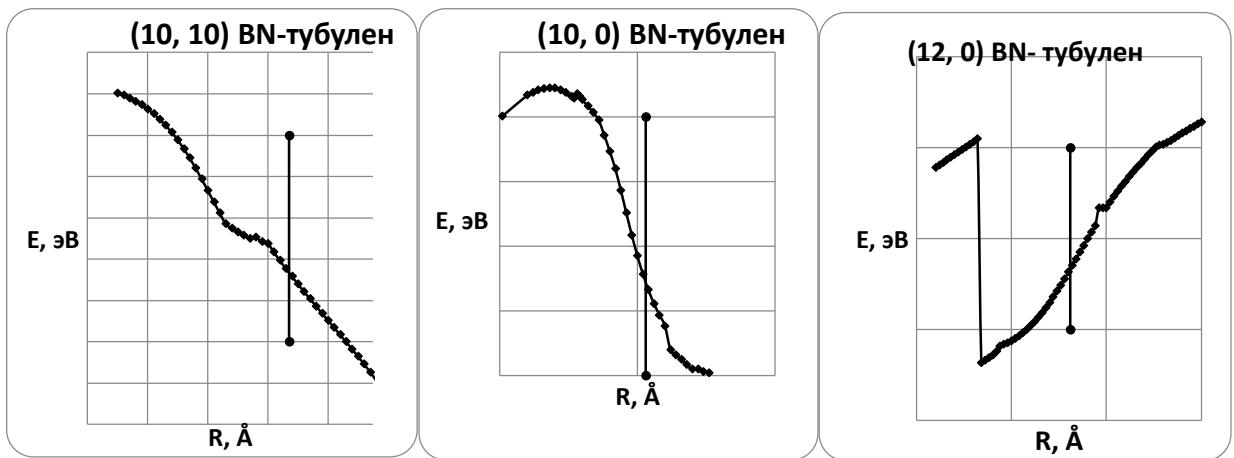
**Рис. 3.5.9.** Энергетические кривые процесса капиллярного внедрения атома Н в полость BN-трубок различных типов; граница трубы отмечена вертикальной линией.



**Рис. 3.5.10.** Энергетические кривые процесса капиллярного внедрения атома атома О в полость BN-трубок различных типов; граница трубы отмечена вертикальной линией.



**Рис. 3.5.10.** Энергетические кривые процесса капиллярного внедрения атома атома F в полость BN-трубок различных типов; граница трубки отмечена вертикальной линией.



**Рис. 3.5.11.** Энергетические кривые процесса капиллярного внедрения атома атома Cl в полость BN-трубок различных типов; граница трубки отмечена вертикальной линией

### 3.6 Некоторые выводы

1. Изучена внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов, приводящая к созданию квантовых нанопроводов. Моделировался процесс заполнения УНТ атомами алюминия и никеля. Определены основные электронно-энергетические характеристики этого процесса. Обнаружено, что атомы металлов активно проникают внутрь трубок, то есть капиллярные внедрения металлических атомов для рассмотренных систем эффективны даже при низких температурах. Механизм этого процесса определяется внутренней сорбционной активностью углеродных нанотрубок в отношении металлов. Границное модифицирование нанотрубок атомарным водородом способствует более глубокому проникновению внедряющихся атомов в полость тубуленов. Установлено, что с увеличением количества атомов Al и Ni ширина запрещенной щели уменьшается, что свидетельствует об изменении проводимости заполненной нанотубулярной системы в сторону металлизации и созданию так называемых «квантовых нанопроводов». Это происходит за счет появления энергетических уровней в запрещенной зоне, характерной для «чистых» нанотрубок, преимущественный вклад в которые дают атомные орбитали металлов. Выполненные теоретические расчеты подтверждены серией экспериментальных исследований по визуализации углеродных наносистем, полученных методом каталитического пиролиза, обнаруживших наличие в полости тубуленов металлических частиц Al и Ni, входящих в состав катализаторов.

2. Выполнено исследование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода на атомы бора с образованием бороуглеродной  $BC_3$  нанотубулярной структуры для четырех вариантов ориентации H относительно поверхности. Доказано, что такое структурное модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора способствует усилению сорбционной активности УНТ в отношении атомарного водорода для

варианта его присоединения к узловым атомам поверхности тубулена, причем модифицирование обеспечивает стабильность формы нанотрубки при сорбционных процессах. При адсорбции происходит перенос электронной плотности от атома водорода на поверхность нанотрубки.

3. Исследования механизмов заполнения полости нанотрубок типа  $BC_3$  атомарным водородом показало, что структурное модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора стимулирует внутреннюю сорбцию нанотрубок. Это доказывается установленным фактом уменьшения высот потенциальных барьеров на пути внедрения водорода в бороуглеродные нанотрубы по сравнению с барьером на пути внедрения в полость углеродных тубуленов. При этом наиболее выгодно преодолевать потенциальный барьер классическим путем.

4. Доказано, что для структурно-модифицированных замещающими атомами бора углеродных  $BC_3$  нанотрубок адсорбция атома кислорода на поверхности возможна только для тубуленов типа А для всех рассмотренных вариантов ориентации атома О (над центром гексагона поверхности тубулена, над атомами бора, или углерода, или азота данных видов нанотруб, над серединой связи между ближайшими атомами гексагона поверхности тубулена). Во всех случаях атомы кислорода оказываются заряженными отрицательно. Можно утверждать, что сорбционная активность модифицированных бором углеродных нанотрубок вида  $BC_3$  обусловлена, наряду со слабым вандерваальсовым, и возникающим кулоновским взаимодействием.

5. Сравнение процессов заполнения полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхность которых структурно-модифицирована замещающими атомами бора показало, что внедрение атома алюминия в полость  $BC_3$  тубулена - безбарьерный процесс, в то время как внедрение алюминия в немодифицированную углеродную нанотрубку происходит с преодолением небольшого потенциального барьера (порядка

0,5 эВ). Но с другой стороны, энергия интеркалирования (или энергия стабильного положения металлического атома Al в полости бороуглеродной нанотрубки типа А (-0,57 эВ) существенно ниже этой же энергии для углеродной нанотрубки (-4,89 эВ). Таким образом, можно считать, что структурная модификация поверхности углеродной нанотрубки замещающими атомами бора с образованием тубулярной структуры типа  $BC_3$  незначительно изменяет внутреннюю сорбционную активность УНТ. Внедрение в полость  $BC_3$ -нанотрубки (8, 0) атомов калия и натрия – процесс маловероятный, так как в случае нанотрубки типа А энергетический барьер, который необходимо преодолеть атому, равен 2 эВ для атомов калия и натрия, а для трубы типа Б барьер равен 5 эВ для калия и 10 эВ для натрия.

6. Изучение механизмов поверхностного взаимодействия бороуглеродных  $BC_3$  нанотруб с атомами металлов и сравнение значений энергий при адсорбции атомов калия, лития и натрия на поверхности немодифицированных углеродных и модифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что большей сорбционной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов обладают бороуглеродные нанотрубки. Таким образом, можно утверждать, что одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок в отношении металлических атомов будет являться способ замещения атомов углерода поверхности на атомы бора. Во всех случаях происходит перенос электронов от атомов металла на поверхность бороуглеродных нанотрубок, что увеличивает число основных носителей заряда в тубулах. Насыщение поверхности бороуглеродных нанотруб атомами металлов не меняет их тип проводимости, но приводит к появлению свободных носителей заряда на поверхности трубы, тем самым обеспечивая появление перехода «узкозонный полупроводник - металл» в полученных таким образом наносистемах. Такие  $BC_3$  нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов. В подобных

сенсорных системах будет возникать изменение вольтамперных характеристик, которые могут регистрироваться.

7. Выполненные расчеты установили, что на поверхности бороуглеродной нанотрубки вида ВС, в которой замещены бором 50 % атомов углерода поверхности, возможна адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора, при этом активность процесса зависит от вариантов расположения атомов над поверхностью трубы. Для адсорбции атома фтора энергетически более выгодным является вариант расположения атома F над атомом бора поверхности трубы. Процесс адсорбции атома хлора реализуется эффективнее в случае, когда атом располагается над серединой связи В - С. Изучение механизма адсорбции атома кислорода на поверхности ВС нанотрубки установило, что процесс присоединения энергетически более выгоден при расположении адсорбирующегося атома над атомом углерода поверхности.

Сравнение полученных результатов адсорбции атомов газовой фазы на поверхности структурно-модифицированной замещающими атомами бора нанотрубки вида ВС и ВС<sub>3</sub> с результатами адсорбции на поверхности немодифицированной углеродной нанотрубки позволило сделать вывод, что введение замещающих атомов бора способствует более активному присоединению атомов О, Cl, F к поверхности нанотрубки. Следовательно, можно заключить, что структурное модифицирование приводит к повышению сорбционной активности углеродных нанотрубок. Однако, если рассматривать вопрос о возможности использования нанотрубок в качестве элементов сенсорных устройств для определения кислорода, то наибольшее предпочтение необходимо отдать модифицированным УНТ вида ВС<sub>3</sub>. Именно для них осуществляется взаимодействие атомарного кислорода с поверхностью нанотрубки с помощью сил Ван-дер-Ваальса, что позволяет многократно использовать такой сенсор без затрат времени и дополнительных воздействий для восстановления сенсора путем десорбции

для идентификации атомарного кислорода или оксидов.

8. Предельным случаем структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора можно считать борный нанотубулен, существующий в трех различных конфигурациях поверхности: гексагональной, триангулярной и альфаструктуройированной. Выполненное исследование механизмов адсорбции атомарного водорода на поверхности каждого вида борных нанотрубок позволило сделать вывод, что присоединение атома водорода к поверхности борного тубулена приводит к созданию внешнего носителя положительного заряда – протона, что позволяет предположить возможность использования нанотрубок на основе бора в качестве элементов наноэлектроники с поверхностной протонной проводимостью, осуществляющей по одному из двух механизмов перемещения – прыжковому или эстафетному. Сравнение основных характеристик процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности борных нанотрубок различных видов (гексагональной, триангулярной, альфа-структуройированной) для варианта расположения Н над атомом бора показал, что структурное модифицирование гексагональной БНТ (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаление части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структуройированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии адсорбции атома водорода для модифицированных нанотрубок от значения 1,43 эВ для гексагональной БНТ до значений 5,65 эВ для альфа-структуройированной и 5,98 эВ для триангулярной борных тубуленов. Таким образом, можно полагать, что заданное структурное модифицирование борных нанотрубок может являться одним из способов управления сорбционной активностью БНТ.

9. Сравнение характеристик процесса адсорбции атомов кислорода, фтора и хлора на поверхности борных нанотрубок различных видов

(гексагональной, триангулярной, альфа-структуройированной) для варианта расположения выбранных атомов над атомом бора показал, что, как и в случае адсорбции атома водорода на поверхности БНТ разных видов, структурное модифицирование гексагональной БНТ (добавление атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удаление части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структуройированного вида поверхности) повышает ее сорбционную активность. Это выражается в увеличении значения энергии адсорбции атомов при их взаимодействии с поверхностью модифицированных нанотрубулярных структур. Причем наилучшей активностью в отношении всех выбранных адсорбирующихся атомов обладает триангулярная борная нанотрубка (значения энергий адсорбции наибольшие). Таким образом, можно утверждать, что структурное модифицирование борных нанотрубок является одним из способов управления сорбционной активностью БНТ.

10. Изучена сорбционная активность боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота. Анализ механизмов адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности боронитридных нанотрубок для четырех вариантов расположения атомов (над атомом бора, над центром связи В - N, над атомом азота, над центром BN-гексагона) показал, что при атаке нанотрубки газофазными атомами в направлении нормали к продольной оси трубы, проходящей через атом азота, наиболее часто образуется метастабильный комплекс. Однако возможно и образование стабильного адсорбционного комплекса для некоторых вариантов ориентации атомов, а именно, для расположения адсорбирующихся атомов кислорода и хлора над серединой связи В – N, для атома фтора – над атомом бора, для атома водорода – над атомом азота.

Для капиллярного проникновения газофазных атомов в полость боронитридных нанотрубок через торец, модифицированный атомами

водорода, расчеты показали невозможность капиллярного заполнения полости BN-нанотрубки атомами водорода, что связано, очевидно, с кулоновским отталкиванием между внедряющимся атомом водорода и водородами, замыкающими границы тубулена. Внедрение остальных атомов в полость нанотрубок довольно большого диаметра (12, 0) возможно для атомов кислорода и фтора, однако получающиеся комплексы метастабильны. Проникновения хлора в полость всех рассмотренных нанотрубок не происходит.

## ГЛАВА 4

### ГРАНИЧНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОТРУБОК КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ ЗОНДОВ

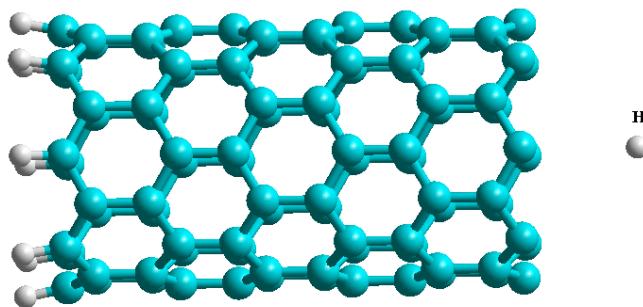
В данной главе представлены результаты исследования влияния граничного модифицирования на сорбционную активность и сенсорные свойства однослойных углеродных, борных и боронитридных нанотрубок, гранично-модифицированных различными функциональными группами (карбоксильной, аминной, гидроксильной, нитрильной группами, нитрогруппой и т.п.). Рассмотрены механизмы образования гранично-модифицированных нанотубулярных комплексов и изучены особенности сенсорного взаимодействия наносистем с атомами и ионами некоторых щелочных металлов, атомов и молекул газовой фазы. Расчеты выполнены с применением моделей МК и ИВ-КЦК и расчетных схем MNDO и DFT.

#### 4.1 Способы граничной модификации углеродных нанотрубок периодически расположенными функциональными группами и их влияние на процессы внедрения атомарного водорода в полость нанотруб

##### 4.1.1 Внедрение водорода в полость немодифицированных углеродных нанотрубок

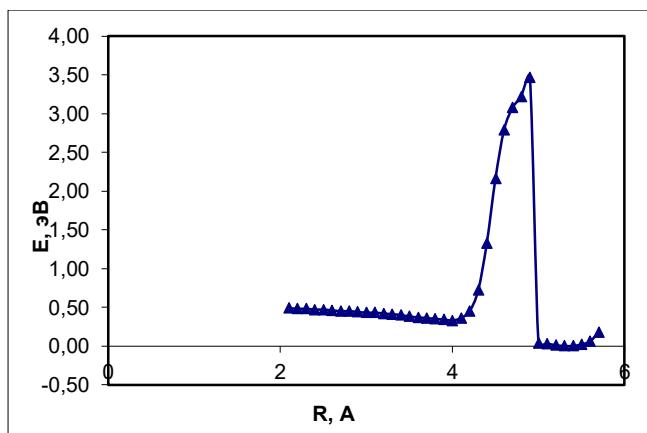
Известно, что водород может активно заполнять полость углеродных нанот [201,202]. Нами был теоретически изучен механизм заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом, который проникает в полость через открытый торец нанотрубки [203]. Применен полуэмпирический расчетный метод MNDO и использована модель молекулярного кластера. Были рассмотрены полубесконечные кластеры

углеродных нанотрубок (6, 6). Атом водорода пошагово приближался к открытой границе УНТ и внедрялся в ее полость. Другая граница кластера была замкнута псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, которые замыкали оборванные связи на границе тубуlena. Модель молекулярного кластера с внедряющимся атомом водорода приведен на рис. 4.1.1.



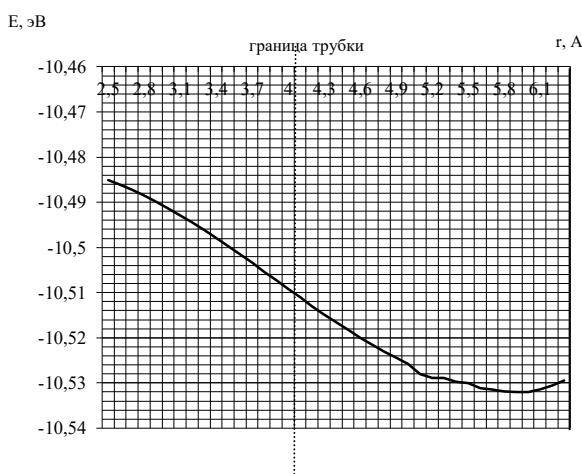
**Рис. 4.1.1.** Модель процесса проникновения атома водорода в полубесконечную УНТ (6, 6).

Расчеты позволили построить энергетические кривые процесса (рис. 4.1.2), анализ которых обнаружил, что в процессе проникновения в полость атом Н должен преодолеть барьер, равный  $E_{акт} = 3,43$  эВ, приходящийся на границу трубы.



**Рис. 4.1.2.** Энергетическая кривая процесса проникновения атома водорода в полость УНТ (6, 6).

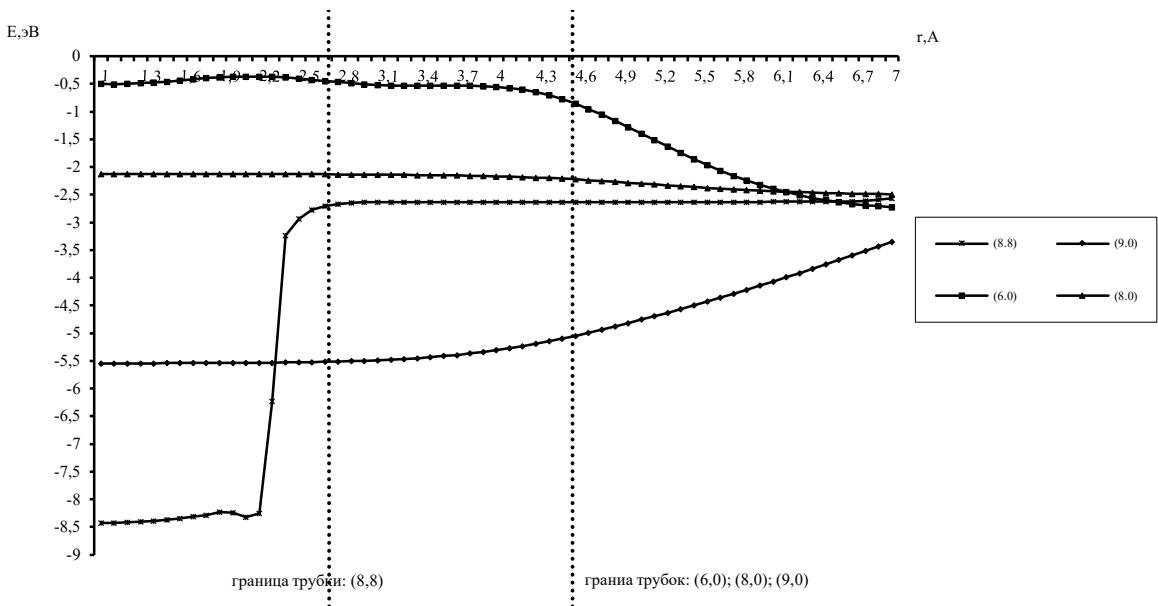
Далее мы исследовали механизм внедрения молекулярного водорода в полость углеродных нанотубуленов (6, 6) через открытую границу [204] путем моделирования его пошагового приближения к точке, находящейся в центре кластера нанотрубки на ее оси. В результате было установлено, что такое внедрение молекулы – процесс энергетически невыгодный (минимум энергии на рис. рис. 4.1.3 – за пределами УНТ).



**Рис. 4.1.3.** Энергетическая кривая процесса внедрения молекулы водорода в УНТ (6, 6) через ее открытую границу.

Аналогично были смоделированы и изучены особенности внедрения  $H_2$  в полость УНТ (6, 0), (8, 0), (9, 0), (8, 8). Оказалось, что молекула не может попасть в тубулены (6, 0) и (8, 0). Однако с увеличением диаметра УНТ процесс внедрения становится безбарьерным (рис. 4.1.4). Предельным диаметром появления факта проникновения молекулы  $H_2$  в полость нанотрубки через ее открытую границу является диаметр  $d = 7,1 \text{ \AA}$ , что соответствует трубке (9, 0).

Итак, выполненные исследования доказали, что внедрение атомарного и молекулярного водорода в полость однослойных углеродных нанотрубок через открытый торец возможно лишь для нанотрубок, диаметр которых не менее  $7 \text{ \AA}$ .



**Рис. 4.1.4.** Энергетические кривые процессов внедрения молекулы  $\text{H}_2$  в УНТ (6, 0), (8, 0), (9, 0) и (8, 8) через открытую границу.

#### 4.1.2 Исследование механизма внедрения водорода в полость гравиально-модифицированных углеродных нанотрубок

Границные состояния могут существенным образом изменять свойства нанотубулярных систем, в том числе, влиять на их сорбционную активность. В монографии [4] представлены результаты теоретического исследования однослойной углеродной нанотрубки, открытая граница которой замыкался функциональными группами  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  и атомарным кислородом. Анализ механизма функционализации, определенного как процесс пошагового приближения выбранной группы к открытой границе нанотрубки, приводит к образованию химической связи между атомом функциональной группой и атомом углерода границы трубы.

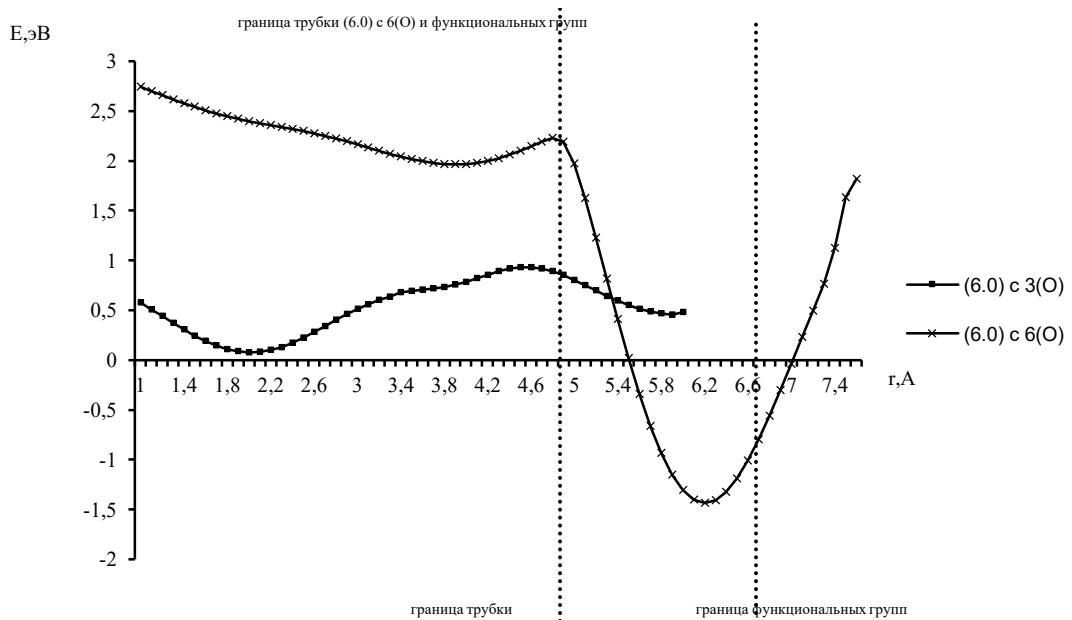
Можно предположить, что граничная модификация открытой границы тубулена некоторыми атомами и функциональными группами может повлиять на его сорбционные свойства (сорбционную активность) и открывает перспективы создания чувствительных и сенсоров, кантителеверов

АСМ и т.п. Так, замыкающие границу функциональные группы могут оказать влияние на процессы заполнения полости нанотрубок атомами и молекулами, например, газовой фазы, то есть могут привести к изменению внутренней сорбционной активности нанотрубок. Для доказательства этого нами были выполнены исследования механизма внедрения атома водорода в полубесконечные однослойные УНТ (6, 6) и (6, 0), граница которых модифицирована кислородом, гидроксильными или аминогруппами [203]. Открытая (незамкнутая псевдоатомами) граница молекулярного кластера нанотрубок модифицировалась тремя мостиковыми атомами кислорода или шестью атомами кислорода, замещающими атомы углерода в граничных гексагонах; шестью гидроксильными или аминными группами.

MNDO расчеты установили (рис. 4.1.5), что при внедрении в УНТ, граница которой модифицирована тремя атомами О, атом Н должен преодолеть потенциальный барьер  $E_{акт} = 2,23$  эВ, пик которого находится у верхней границы трубки. Получающее состояние системы - метастабильно, так как минимум на кривой, соответствующий устойчивому состоянию атома Н внутри нанотрубки, находится в положительной области энергии. Тем не менее, высота этого барьера ниже, чем высота барьера, который надо преодолеть атому водорода при внедрении в полость углеродной нанотрубки через немодифицированную границу (см. п. 4.1.1), даже при учете того, что диаметр нанотрубки (6, 6), рассмотренной выше, меньше диаметра трубы (6, 0). Так диаметр нанотрубки (6, 6) равен  $d_{(6,6)} = 8,2$  Å, а диаметр нанотрубки (6, 0)  $d_{(6,0)} = 4,8$  Å.

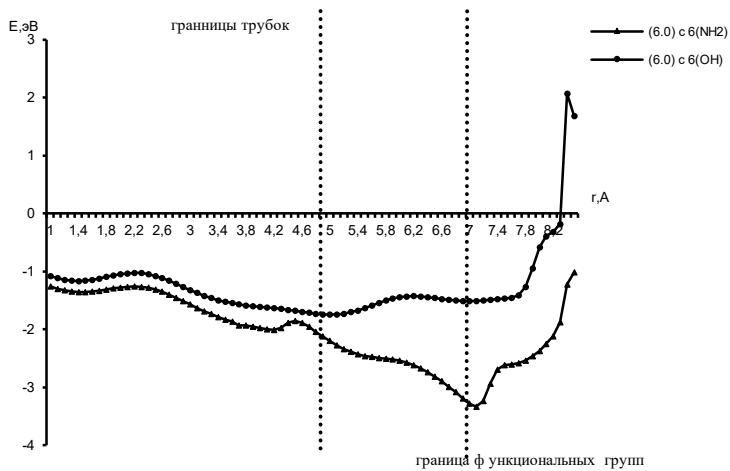
Для проникновения атома водорода в трубку, замкнутую шестью атомами кислорода (рис. 4.1.5) ему необходимо преодолеть барьер, равный  $E_{акт} = 0,93$  эВ, также приходящийся на границу УНТ. Высоты барьеров отличаются на величину  $\Delta_1 = 1,2$  эВ для случаев функционализации границы нанотрубки тремя атомами кислорода и внедрения атома водорода в гранично-немодифицированную УНТ, а разность высот для случая

функционализации границы шестью атомами О и немодифицированной УНТ  $\Delta_2 = 2,5$  эВ. То есть, можно утверждать, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути атомарного водорода при его движении в полость нанотрубки.



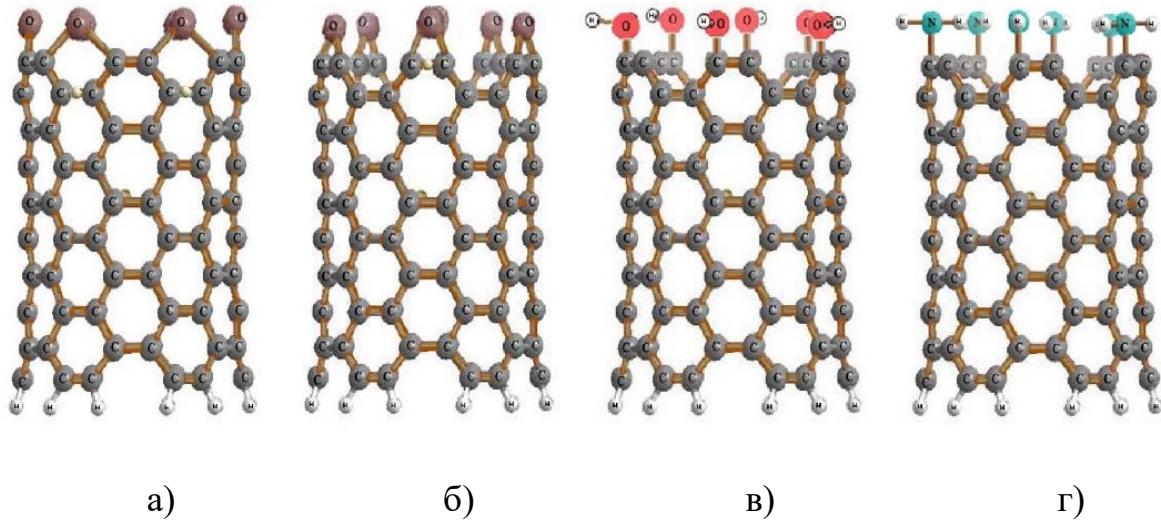
**Рис. 4.1.5.** Энергетические кривые процесса проникновения атома Н в углеродные нанотрубки (6, 0), гранично-модифицированные тремя и шестью атомами кислорода.

В нанотрубки, гранично-модифицированные шестью аминогруппами или шестью гидроксильными группами, атом водорода проникает безбарьерно (рис. 4.1.6), а образующийся комплекс стабилен. То есть, модификация границы УНТ функциональными группами OH и NH<sub>2</sub> активизирует процесс внедрения атомарного водорода в полость, то есть подобное граничное модифицирование способствует усилиению сорбционной активности УНТ.



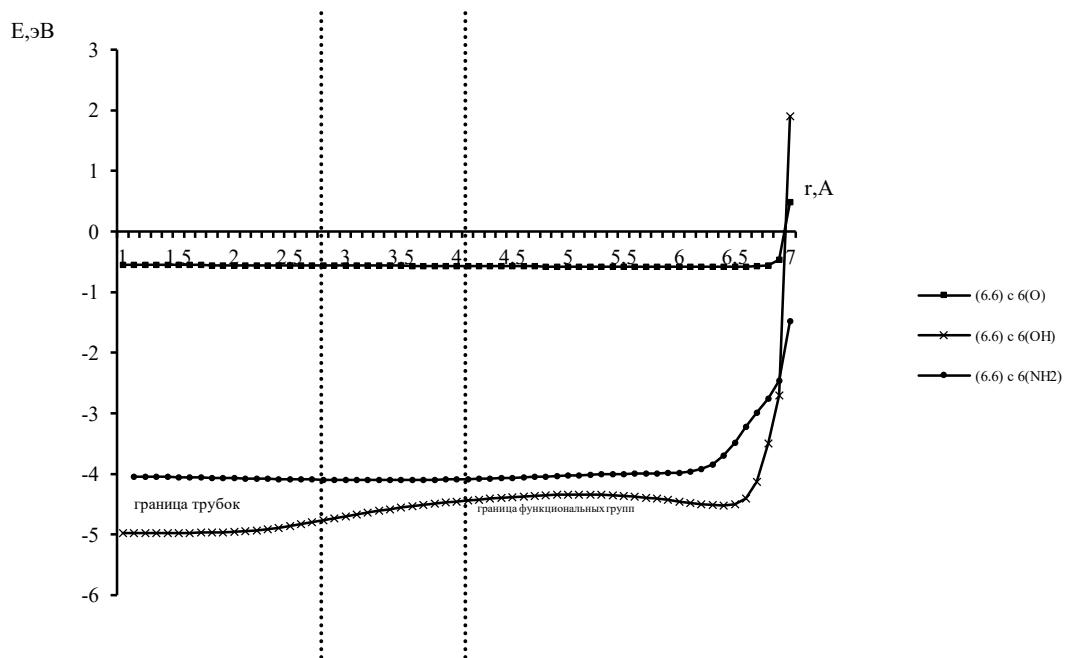
**Рис. 4.1.6.** Энергетические кривые процесса проникновения атома Н в УНТ (6, 0), модифицированные шестью гидроксильными группами или шестью аминогруппами.

Аналогично проведено моделирование процесса внедрения атома Н в полость полубесконечных УНТ (6, 6), открытая граница которых насыщалась модифицирующими О, OH и NH2 так, как это изображено на рис. 4.1.7.



**Рис. 4.1.7.** Молекулярные кластеры полубесконечных УНТ (6, 6), открытая граница которых насыщена: а) шестью атомами О, образующими мостиковую структуру между атомами углерода двух соседних гексагонов; б) шестью атомами О, образующими мостиковую структуру на грани гексагона; в) шестью гидроксильными группами; г) шестью аминогруппами.

Для изучения влияния модифицирующих атомов и групп на процесс внедрения атома Н в рассмотренные нанотрубки было смоделировано пошаговое движение Н вдоль продольной оси тубуlena. Анализ построенных энергетических кривых (рис. 4.1.8) показал, что во всех случаях модифицирования атом Н внедряется в полость нанотрубки безбарьерно, в том числе и для случая замыкания границы кислородом. Это также доказывает, что граничное модифицирование является эффективным способом повышения внутренней сорбционной активности углеродных нанотрубок.



**Рис. 4.1.8.** Энергетические кривые процессов внедрения атома Н в УНТ (6, 6), модифицированные шестью атомами О, или OH или NH<sub>2</sub>.

Итак, модифицирование границы углеродных нанотрубок группами гидроксильной OH и аминной NH<sub>2</sub> группами усиливает внутреннюю сорбционную активность углеродных нанотрубок, что проявляется в более интенсивном капиллярном внедрении атомарного водорода в полость таких

тубуленов через модифицированную границу. Такой способ модификации может обеспечить новые применения полученных наносистем, в том числе, в качестве наносенсоров, активных квантовых проводов и хранилищ атомов и молекул.

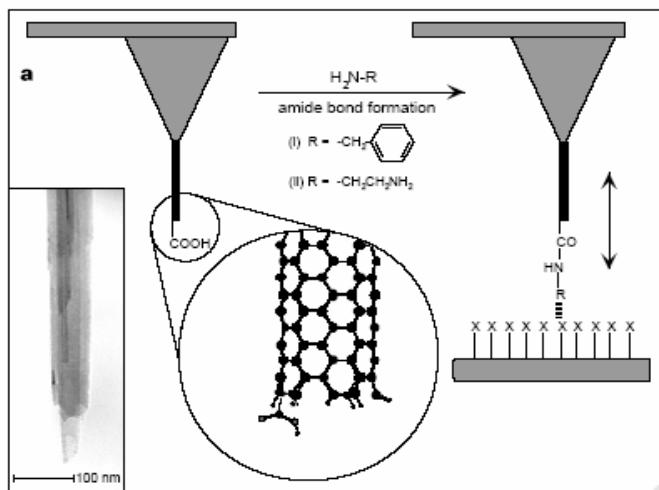
## **4.2 Границное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой**

### **4.2.1 Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной COOH группой**

Как известно, углеродные нанотрубки обладают высокой сорбционной активностью. Это обеспечивает их применение в качестве элементов различных сенсорных устройств. В Главе 1 и наших статьях [205,206] упоминаются работы, в которых обсуждаются принципы работы газовых сенсоров, основанные на адсорбции молекул, в результате которой изменяются электрические свойства нанотрубок за счет перехода электрона от адсорбированной молекулы к нанотрубке или наоборот, что регистрируется в процессе исследования. Описываются газовые сенсоры на основе чистых УНТ и на основе нанотрубок, модифицированных различными функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов. В качестве элементов сенсорных устройств (зондов) могут выступать и гранично-модифицированные нанотрубки, как это было описано в работе [207]. С помощью ACM, оснащенного подобным кантileвером, можно изучать химический состав какой-либо поверхности, т.к. острие с со специальным образом подобранной функциональной модифицирующей группой становится химически чувствительным.

Экспериментально получены УНТ, одна из границ которых была модифицирована карбоксильной группой (рис. 4.2.1) [207], чувствительные к парам этанола, газам NO, CO и NO<sub>2</sub> [208,209]. Можно предположить, что

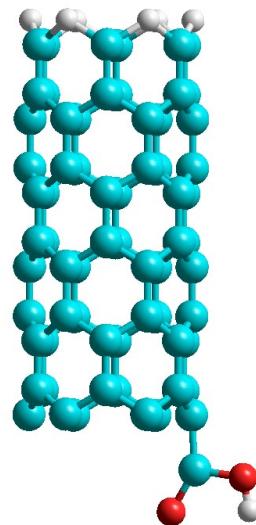
подобные сенсорные устройства, использующие карбоксилированные УНТ в качестве датчиков, могут применяться и для идентификации и других элементов, например, металлов, которые входят в состав солей и щелочей.



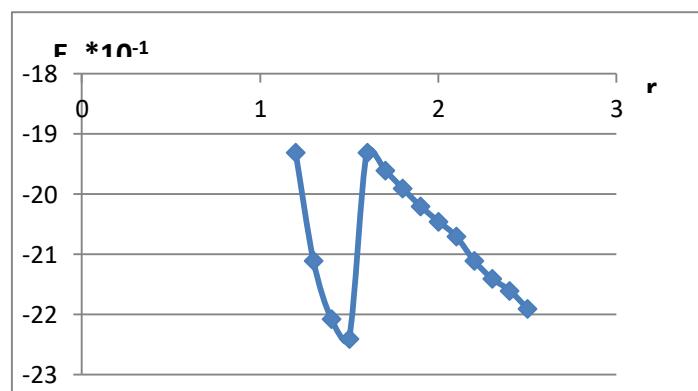
**Рис. 4.2.1.** Модель и ПЭМ изображение нанотрубки, модифицированной карбоксильной группой, как острие кантиливера сканирующего АСМ.

С применением полуэмпирической схемы MNDO и теории функционала плотности DFT мы изучили механизм присоединения группы  $-\text{COOH}$  к углеродной нанотрубке и исследовали влияние такой граничной модификации УНТ на ее сорбционную активность в отношении некоторых щелочных металлов [210-220]. Рассмотрен кластер полубесконечной нанотрубки (6, 0), к открытой границе которого присоединялась карбоксильная группа (рис. 4.2.2). Были определены пространственные особенности положения группы относительно нанотрубки и распределение электронной плотности в системе: группа  $\text{COOH}$  ориентирована под углом  $109^\circ$  к трубке, заряды на ее атомах  $q_c = +0,4$ ,  $q_{(1O)} = -0,3$ ,  $q_{(2O)} = -0,3$ ,  $q_{\text{H}} = 0,2$  и при образовании единой системы электронная плотность переносится от атома С группы на поверхность УНТ. Таким образом, мы получаем механизм, аналогичный описанному в [221], когда в нанотубулярной системе

- сенсорном зонде - появляется дополнительный носитель заряда, который влияет на проводимость системы. Энергетическая кривая, описывающая процесс присоединения карбоксильной группы к границе УНТ, приведена рис. 4.2.3. На расстоянии 1,5 Å образуется химическая связь между нанотрубкой и модифицирующей группой, энергия взаимодействия 2,24 эВ. Система является полупроводником, носителем заряда в которой выступает электрон, поставляемый атомом углерода карбоксильной группы. Ширина запрещенной щели равна  $\Delta E_g = 0,9$  эВ.



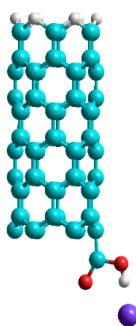
**Рис. 4.2.2.** Модель гранично-модифицированной карбоксильной группой углеродной нанотрубыки (6, 0).



**Рис. 4.2.3.** Энергетическая кривая процесса присоединения карбоксильной группы к атому углерода на границе УНТ.

#### 4.2.2 Взаимодействие гранично-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса

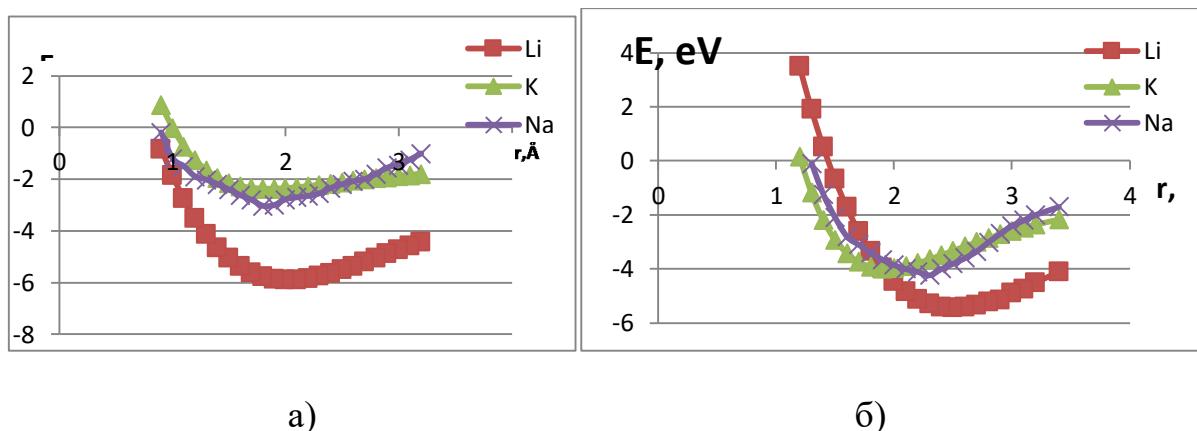
Нами был изучен механизм взаимодействия атомов лития, калия и с атомами водорода и кислорода группы  $-\text{COOH}$ , расположенной на границе УНТ (6, 0) (рис. 4.2.4) [212-220]. Пошаговое приближение металлического атома и расчеты энергии системы на каждом шаге привели к построению энергетических кривых процессов (рис. 4.2.5), которые были проанализированы, что позволило сформировать таблицу 4.2.1, в которой собраны некоторые необходимые нам характеристики. Можно сказать, что расстояния, на которых происходит взаимодействие между атомами металлов и атомами О и Н зондовой наносистемы «УНТ + COOH», свидетельствуют о наличии вандерваальсового взаимодействия. Это иллюстрирует возможность неоднократного использования такого зонда (в случае химического взаимодействия образовавшаяся связь между металлом и зондом приводила бы к его выводу из рабочего состояния после первого же применения). При взаимодействии заряд переносится от металлического атома к атомам сложной зондовой системы, что приводит к увеличению числа носителей в ней и изменению электрических свойств. В подобной зондовой системе при взаимодействии с атомами может изменяться величина барьера Шоттки между наноструктурой и электродами устройства, что можно зарегистрировать.



**Рис. 4.2.4.** Кластерная модель взаимодействующих гранично-модифицированной наносистемы «УНТ (6, 0) + COOH» и атома металла.

**Таблица 4.2.1.** Некоторые характеристики присоединения атомов Na, K, Li к атомам O и H системы «УНТ + COOH»:  $r_{B3}$  - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом O или H,  $E_{B3}$  – соответствующая энергия взаимодействия.

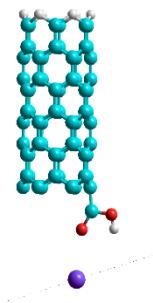
Межатомная связь	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - O	2,2	-4,23	-3,21	+0,7
Na - H	1,8	-3,03	-1,77	+0,7
K - O	2,5	-4,00	-4,30	+0,4
K - H	1,8	-2,41	-1,04	+0,4
Li - O	2,0	-5,45	-4,39	+0,9
Li - H	1,9	-5,90	-4,62	+0,9



**Рис. 4.2.5.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированной наносистемы «УНТ + COOH» с атомами Na, K, Li: а - между атомами металлов и атомом водорода; б - между атомами металлов и атомом кислорода.

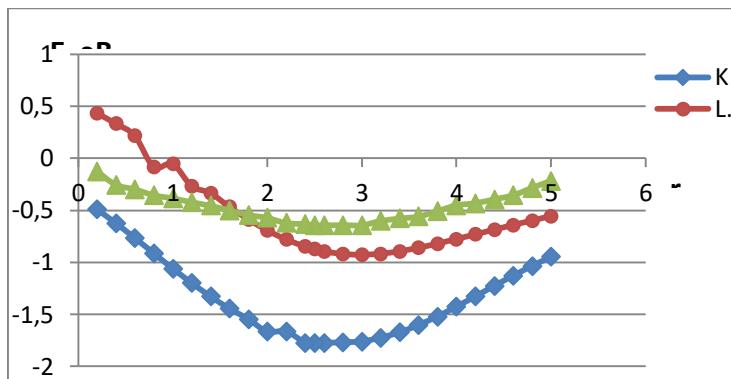
#### 4.2.3 Сенсорная чувствительность гранично-карбоксилированной УНТ в отношении щелочных металлов: механизм процесса

Далее была изучена чувствительность сенсорной зондовой системы на основе гранично-модифицированной группой COOH однослойной УНТ (6, 0) к наличию на произвольной модельной поверхности атомов и ионов лития, натрия и калия [212-220]. Для этого нами моделировался процесс сканирования воображаемой поверхности и определялся отклик системы на присутствие названных металлов. Моделирование осуществлялось пошаговым движением атома или граничной карбоксильной группе вдоль прямой, параллельной границе нанотрубки (рис. 4.2.6), что привело к построению энергетических кривых, описывающих этот процесс (рис. 4.2.7). Их анализ продемонстрировал, что углеродная нанотрубка, гранично-модифицированная COOH, чувствительна к выбранным металлам, что иллюстрируется минимумом на кривых, который находится в точке, расположенной практически под краевым атомом кислорода карбоксильной группы. Характеристики взаимодействий - в таблице 4.2.2. Присутствие атомов или ионов металлов, которые могут также входить в состав солей и щелочей, может быть зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

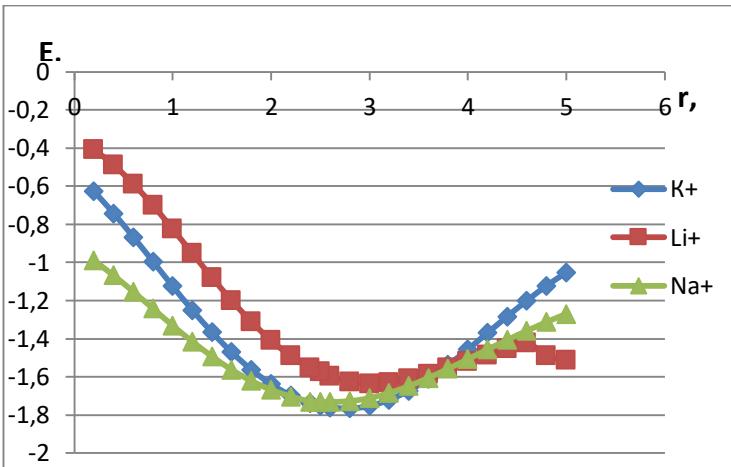


**Рис. 4.2.6.** Модель процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей атом металла; точками показан путь перемещения атома относительно системы «УНТ + COOH».

Таким образом, изученный механизм взаимодействия показал чувствительность полупроводящей гранично-карбоксилированной нанотрубки к атомам и ионам щелочных металлов. Сенсорное устройство, включающее зонд (датчик) на основе такой модифицированной структуры, сможет определять присутствие сверхмалых количеств веществ, что открывает перспективы его использования в химии, биологии, медицине и т.д.



а)



б)

**Рис. 4.2.7.** Энергетические кривые взаимодействия между атомами (ионами) металла и гранично-модифицированной карбоксильной группой нанотубулярной системой, полученные путем моделирования процесса сканирования: а) для атомов K, Li, Na; б) для ионов K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>; расстояние 0 Å соответствует точке под атомом водорода группы COOH.

**Таблица 4.2.2.** Основные характеристики процесса взаимодействия между гранично-карбоксилированной нанотрубкой (6, 0) с атомами и ионами Na,  $\text{Na}^+$ , K,  $\text{K}^+$ , Li,  $\text{Li}^+$ , полученные при сканировании поверхности:  $r_{\text{с-вз}}$  – расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{\text{с-вз}}$  – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{\text{с-вз}}, \text{\AA}$	$E_{\text{с-вз}}, \text{эВ}$
Na	3,0	-0,64
$\text{Na}^+$	2,6	-1,73
K	2,5	-1,77
$\text{K}^+$	2,8	-1,76
Li	3,0	-0,93
$\text{Li}^+$	3,0	-1,63

### 4.3 Граничное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой– $\text{NH}_2$

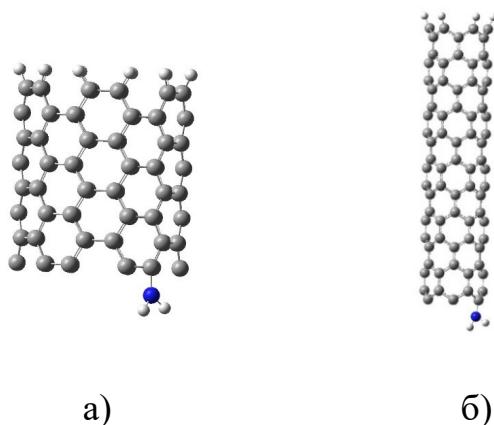
#### 4.3.1 Механизм процесса граничного модифицирования однослоиной УНТ аминогруппой– $\text{NH}_2$

Карбоксильная группа на границе УНТ может быть заменена на другие функциональные группы химическими методами, например, на аминогруппу  $\text{NH}_2$ , реакционная способность которой определена наличием имеющейся неподеленной электронной пары. В работе Трана [222] изучена чувствительность УНТ, модифицированных группой  $\text{NH}_2$ , к наличию газа

$\text{NO}_2$ . Авторы объяснили установленную в результате выполненных экспериментов чувствительность такой наносистемы тем, что аминогруппа выполняет в ней роль переносчика заряда, что, соответственно, увеличивает число электронов, переносимых от нанотрубки к  $\text{NO}_2$ .

Мы теоретически исследовали механизм граничной модификации однослойных углеродных нанотруб типов (6, 6) и (6, 0), обладающих полупроводниковым типом проводимости, аминогруппой [223-231,244] (рис. 4.3.1). Процесс присоединения  $\text{NH}_2$  к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировался аналогично рассмотренному ранее для группы  $\text{COOH}$ . Расчеты показали, что аминогруппа ориентирована под углом  $114^\circ$  к нанотрубке (6, 6) и  $122^\circ$  к (6, 0). Группа образует химическую связь с УНТ на расстоянии 1,3.  $\text{\AA}$  для обоих трубок. Атом азота группы приобретает отрицательный заряд порядка -0,25, что обеспечивает появление в системе дополнительного носителя, в данном случае положительного).

Были проанализированы одноэлектронные спектры углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной аминогруппой, которые позволили рассчитать значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , которая оказалась равной 0,64 эВ. То есть, по типу проводимости такая наносистема является узкозонным полупроводником.



**Рис. 4.3.1.** Молекулярные кластеры УНТ (6, 6), модифицированные аминогруппой: а) (6, 6), б) (6, 0) (б).

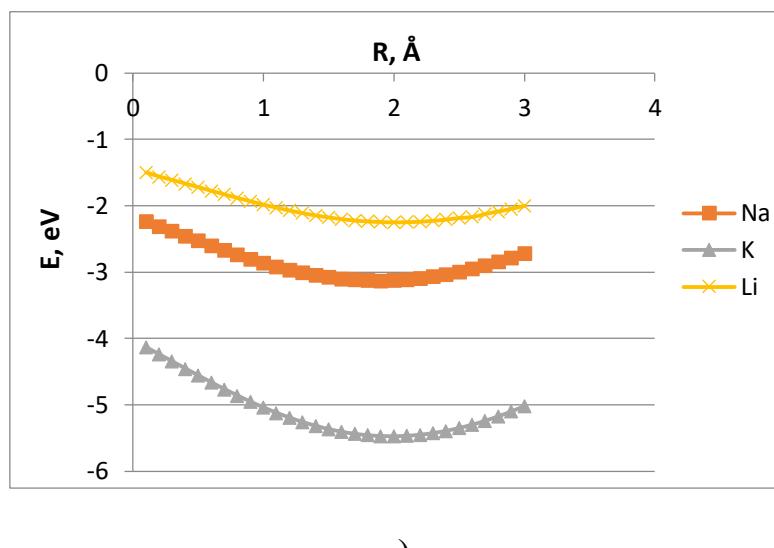
Итак, выполненные исследования доказали возможность граничного модифицирования УНТ аминогруппой, что может быть использовано для создания сенсорных зондов на их основе, представляющих собой полупроводниковые наносистемы.

#### **4.3.2 Взаимодействие гранично-модифицированной аминогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса**

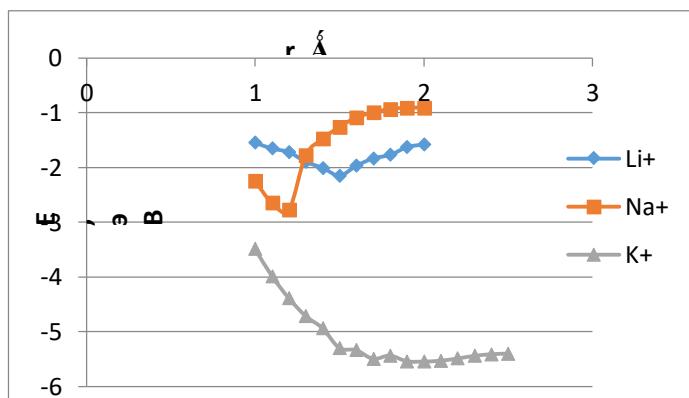
Изучен механизм взаимодействия гранично-модифицированной аминогруппой углеродной нанотрубки (6, 6) с атомами и ионами лития, калия и натрия [224,226-231] путем реализации пошагового приближения их к атому водорода группы, присоединенной к атому углерода открытой границы УНТ. Энергетические кривые таких модельных процессов приведены на рис. 4.3.2, а некоторые основные характеристики реализуемого взаимодействия – в таблице 4.3.1. Полученные результаты говорят о следующем: между модифицированной наносистемой «УНТ+NH<sub>2</sub>» и выбранными атомами (ионами) металлов реализуется вандерваальсовое взаимодействие, что иллюстрируется величинами расстояний. Это доказывает устойчивость сенсорного зонда на основе гранично-модифицированной аминогруппой углеродной нанотрубки к разрушению в процессе его неоднократного использования или отсутствия необходимости дополнительного воздействия на систему, которые бы требовались для того, чтобы разрушить возникшую химическую связь между зондом и щелочными металлами, которые были выбраны нами для идентификации. Такое воздействие, обеспечивая десорбцию атома или иона, требует некоторого времени восстановления работоспособности датчика, которое может быть довольно большим. Таким воздействием может служить ультрафиолетовое облучение [235] или нагрев датчика [236]. В нашем же случае отсутствие химической связи между щелочным металлом и зондовой системой обеспечивает бесперебойную работу датчика без его восстановления.

Электронная плотность, как и в случае карбоксилированной УНТ, переносится от металлов к атомам гранично-модифицированной системы.

Основные величины, характеризующие процесс, полученные при расчетах различными методами (MNDO или DFT), обнаруживают хорошую сходимость, что свидетельствует о корректности выполненных расчетов и применяемых расчетных схем.



a)



б)

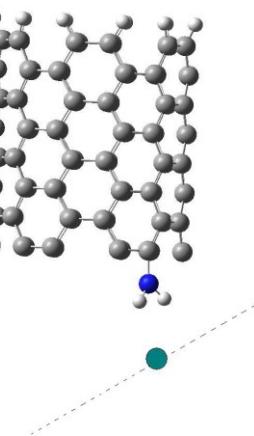
**Рис. 4.3.2.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированной системы «УНТ + NH<sub>2</sub>»: а) с атомами Li, Na, K, б) с ионами Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (MNDO).

**Таблица 4.3.1.** Характеристики процесса присоединения атомов и ионов металлов к атому Н аминогруппы, гранично-модифицирующей УНТ:  $r_{B3}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{B3}$  –энергия взаимодействия.

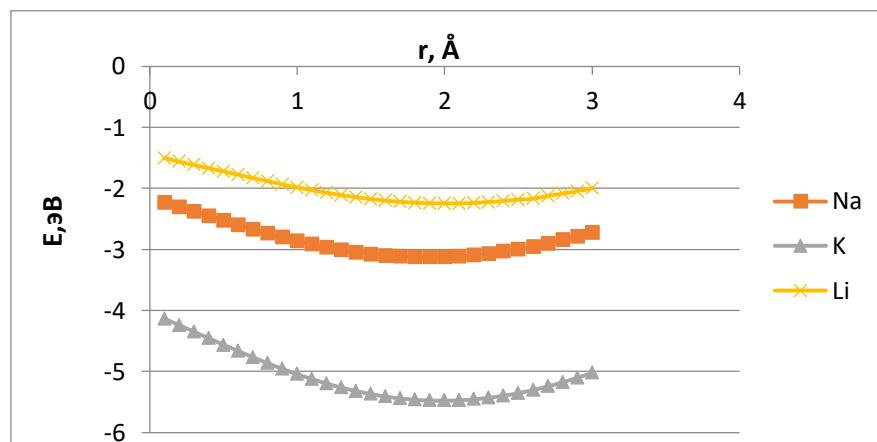
Металл	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)
Na	1,6	-1,90	-2,43
K	1,6	-3,60	-3,22
Li	1,8	-1,17	-1,0
Na <sup>+</sup>	1,2	-2,78	-3,21
K <sup>+</sup>	2,0	-5,54	-4,30
Li <sup>+</sup>	1,5	-2,15	-3,39

### **4.3.3 Сенсорная чувствительность УНТ, гранично-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса**

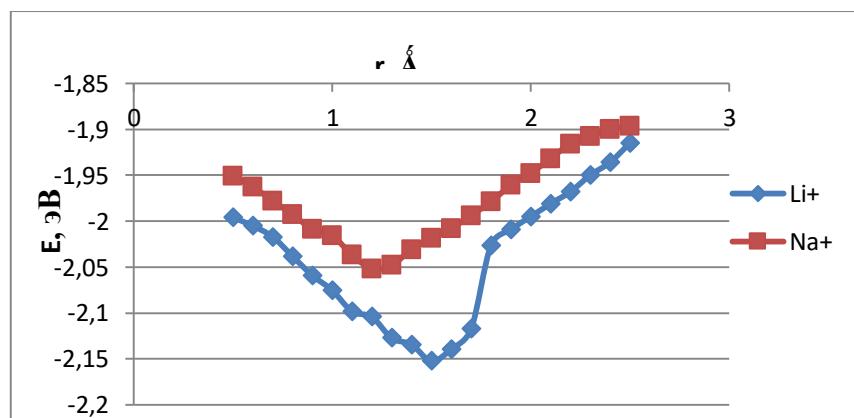
Далее была изучена чувствительность сенсорной зондовой системы на основе гранично-модифицированной группой NH<sub>2</sub> однослойной УНТ к наличию на модельной поверхности атомов и ионов лития, натрия и калия [226-230,243]. Для этого нами моделировался процесс сканирования воображаемой поверхности и определялся отклик системы на присутствие названных металлов. Моделирование осуществлялось пошаговым движением атома или аминогруппе вдоль прямой, параллельной границе нанотрубки (рис. 4.3.3), что привело к построению энергетических кривых, описывающих этот процесс (рис. 4.3.4). Их анализ продемонстрировал, что углеродная нанотрубка, гранично-модифицированная NH<sub>2</sub>, чувствительна к выбранным металлам. Характеристики взаимодействий - в таблице 4.3.2.



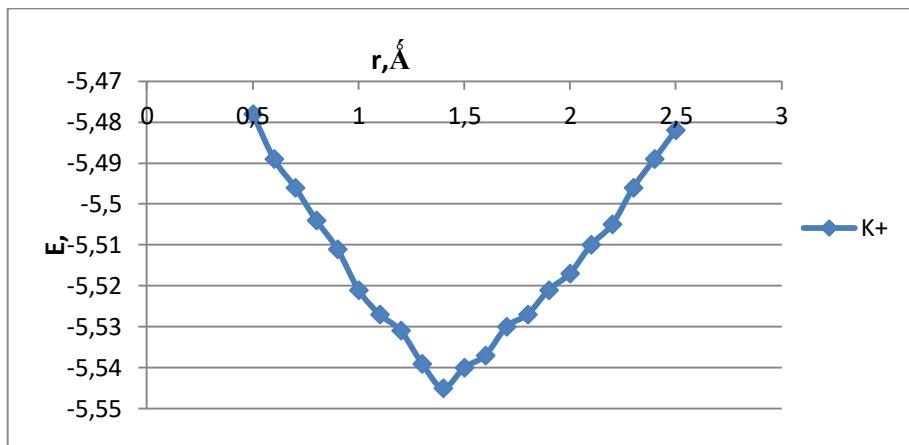
**Рис. 4.3.3.** Модель процесса сканирования модельной поверхности, содержащего инициируемый атом; точками показан путь перемещения атома относительно гранично-модифицированной аминогроуппой УНТ.



a)



б)



в)

**Рис. 4.3.4.** Энергетические кривые взаимодействия между атомами и ионами металлов и УНТ, гранично-модифицированной аминногруппой, при сканировании модельной поверхности, содержаще: а) Na, K, Li, б) Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, в) K<sup>+</sup>.

Мы получили результаты, аналогичные описанным в пп. 4.6.1 и 4.7.1 для гранично-карбоксилированных УНТ: зонды на основе УНТ с краевой группой NH<sub>2</sub> обладают селективностью и могут идентифицировать щелочные металлы; энергии сенсорного взаимодействия наноструктуры с разными частицами различны, соответственно, будет различным и отклик системы на их наличие.

**Таблица 4.3.2.** Характеристики взаимодействия модифицированной группой NH<sub>2</sub> нанотрубки (6, 6) с металлическими атомами и ионами: r<sub>с-вз</sub> – расстояние сенсорного взаимодействия, E<sub>с-вз</sub> – энергия сенсорного взаимодействия.

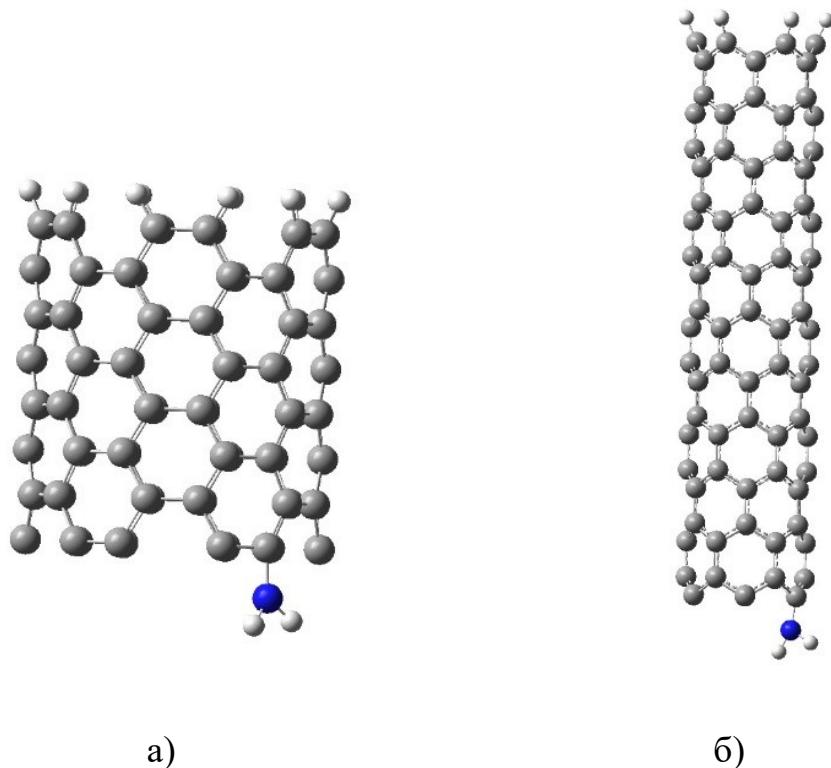
Атом	r <sub>с-вз</sub> , Å	E <sub>с-вз</sub> , эВ (MNDO)	E <sub>с-вз</sub> , эВ (DFT)
K	2,0	-5,47	-5,21

Li	2,0	-2,25	-2,00
Na	1,9	- 3,12	-3,48
Na <sup>+</sup>	1,2	-2,05	-2,23
K <sup>+</sup>	1,4	-5,54	-5,15
Li <sup>+</sup>	1,5	-2,15	-2,36

#### 4.4 Границное модифицирование углеродной нанотрубки нитрогруппой

##### 4.4.1 Механизм процесса граничного модифицирования однослоиной УНТ нитрогруппой–NO<sub>2</sub>

Нами был исследован механизм граничной модификации однослоиных углеродных нанотрубок (6, 6) и (6, 0) нитрогруппой –NO<sub>2</sub> [232-234]. К открытой границе МК таких УНТ присоединялась нитрогруппа (рис. 4.4.1). Оказалось, что группа NO<sub>2</sub> располагается под углом 116° относительно нанотрубки (6, 6) и 120° относительной нанотрубки (6, 0) на расстоянии 1,35 Å. На атоме азота, так же, как и в случае присоединения аминогруппы, концентрируется отрицательный заряд порядка -0,24, а на поверхности УНТ возникает дополнительный положительный заряд, что и обеспечивает проводимость системы.

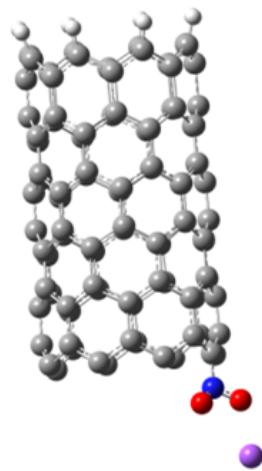


**Рис. 4.4.1.** Кластерные модели углеродных нанотрубок типа (6, 6) (а) и (6, 0) (б), гранично-модифицированных нитрогруппой: синий большой шар – азот, белые маленькие – кислород.

На основании анализа одноэлектронных спектров гранично-модифицированной аминогруппой наносистемы определено, она может быть отнесена к классу полупроводников ( $\Delta E_g = 0,84$  эВ).

#### 4.4.2 Взаимодействие гранично-модифицированной нитрогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса

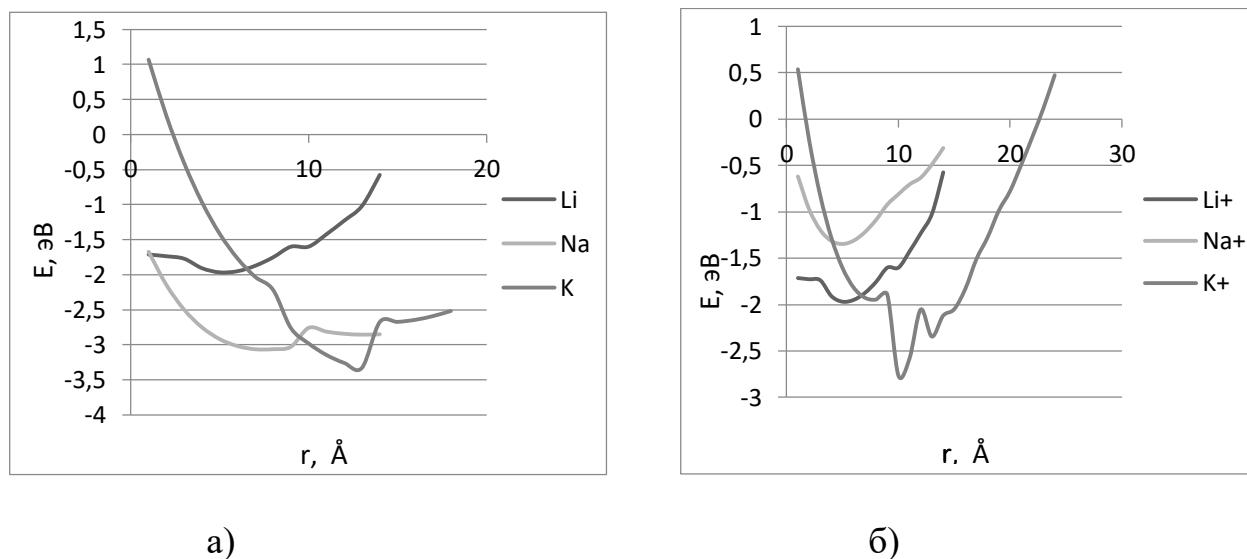
Изучен механизм взаимодействия гранично-модифицированной нитрогруппой  $-\text{NO}_2$  углеродной нанотрубки (6, 6) с атомами и ионами лития, калия и натрия [237,319] путем реализации пошагового приближения их к атому кислорода группы, присоединенной к атому углерода открытой границы УНТ (рис. 4.4.2). Энергетические кривые таких модельных процессов приведены на рис. 4.4.3, а некоторые основные характеристики реализуемого взаимодействия – в таблице 4.4.1. Полученные результаты говорят о следующем: между модифицированной наносистемой «УНТ+ $\text{NH}_2$ » и выбранными атомами (ионами) металлов реализуется вандерваальсовое взаимодействие, что иллюстрируется величинами расстояний, что, как и в случае модификации границы УНТ карбоксильной и аминной группами, подтверждает возможность многократного применения такого сенсорного зонда без дополнительных усилий по его восстановлению.



**Рис. 4.4.2.** Модель гранично-модифицированной нитрогруппой УНТ (6, 6), взаимодействующей с атомом.

**Таблица 4.4.1.** Характеристики процесса присоединения металлических атомов и ионов к атому О нитрогруппы, гранично-модифицирующей УНТ:  $r_{B3}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{B3}$  – энергия взаимодействия.

Атом	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)	Заряд на атоме металла
Li - O	2,1	-1,97	-2,45	+0,7
Na - O	2,3	-3,07	-4,00	+0,7
K - O	2,8	-3,26	-4,10	+0,7
$Li^+ - O$	2,1	-1,97	-2,52	+0,7
$Na^+ - O$	2,1	-1,34	-2,21	+0,7
$K^+ - O$	2,6	-2,76	-3,24	+0,7



**Рис. 4.4.3.** Энергетические кривые взаимодействия между модифицированной аминогруппой УНТ и а) атомами Li, Na, K; б) ионами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ .

#### 4.4.3 Сенсорная чувствительность УНТ, гранично-модифицированной нитрогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса

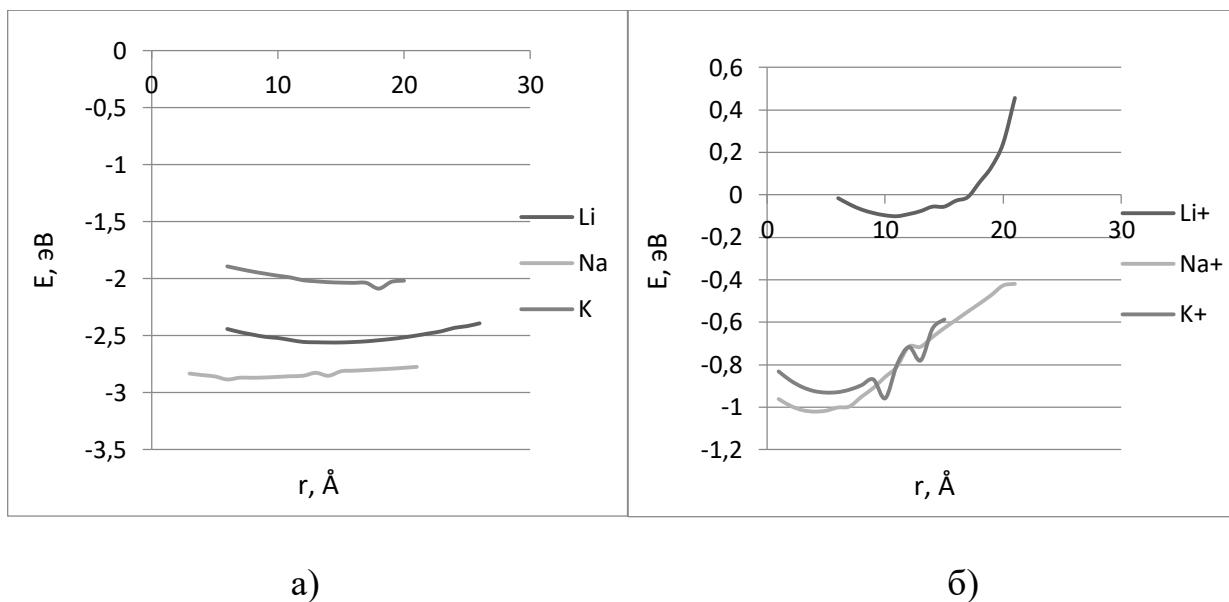
Далее изучена чувствительность сенсорной зондовой системы на основе гранично-модифицированной группой NO<sub>2</sub> однослойной УНТ к наличию на модельной поверхности атомов и ионов лития, натрия и калия [232,233,237,245-247,249]. Для этого нами моделировался процесс сканирования воображаемой поверхности и определялся отклик системы на присутствие названных металлов. Моделирование осуществлялось пошаговым движением атома или нитрогруппы вдоль прямой, параллельной границе нанотрубки, что привело к построению энергетических кривых, описывающих этот процесс (рис. 4.4.4). Их анализ продемонстрировал, что углеродная нанотрубка, гранично-модифицированная NO<sub>2</sub>, чувствительна к выбранным металлам. Характеристики взаимодействий - в таблице 4.4.3.

Сводная таблица 4.4.4 содержит основные параметры процессов присоединения атомов щелочных металлов лития, натрия и калия к краевым атомам функциональных групп, модифицирующих границу нанотрубок (для случая трубки (6, 0)), а в сводной таблице 4.4.5 приведены основные характеристики процесса сканирования модельной поверхности с этими металлическими атомами или ионами зондами на основе гранично-модифицированных нанотрубных систем [248,250-252].

**Таблица 4.4.3. Характеристики взаимодействия гранично-модифицированной системы «УНТ +NO<sub>2</sub>» с металлическими атомами или ионами:**  $r_{c-v3}$  – расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-v3}$  – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{c-v3}$ , Å	$E_{c-v3}$ , эВ
Na	1,2	-2,87
K	2,2	-2,09

Li	1,7	-2,56
Na+	1,1	-0,10
K+	1,4	-0,96
Li+	1,5	-0,10



**Рис. 4.4.4.** Энергетические кривые взаимодействия УНТ, гранично-модифицированной NO<sub>2</sub>, с металлами, полученные путём моделирования сканирования поверхности, содержащей: а) Na, K, Li; б) Na+, K+, Li+.

**Таблица 4.4.4.** Основные параметры процесса присоединения атомов металлов к краевым атомам функционализирующих групп, модифицирующим границу УНТ:  $r_{B3}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{B3}$  – энергия взаимодействия.

Межатомная связь (для COOH)	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - O	2,2	-4,23	-3,21	+0,7
Na - H	1,8	-3,03	-1,77	+0,7
K - O	2,5	-4,00	-4,30	+0,4
K - H	1,8	-2,41	-1,04	+0,4
Li - O	2,0	-5,45	-4,39	+0,9
Li - H	1,9	-5,90	-4,62	+0,9
Межатомная связь (для NH <sub>2</sub> )	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - H	1,6	-1,90	-2,43	+0,7
K - H	1,6	-3,60	-3,22	+0,4
Li - H	1,8	-1,17	-1,0	+0,7
Межатомная связь (для NO <sub>2</sub> )	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ (MNDO)	$E_{B3}$ , эВ (DFT)	Заряд на атомах металлов
Na - O	2,3	-3,07	-3,24	+0,7
K - O	2,8	-3,26	-4,02	+0,7
Li - O	2,1	-1,97	-2,12	+0,7

**Таблица 4.4.5.** Основные характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей атомы (ионы) натрия, калия, лития, зондом на основе УНТ, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной и нитрогруппами:  $r_{c\text{-вз}}$  – расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c\text{-вз}}$  – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион (группа -COOH)	$r_{c\text{-вз}}, \text{\AA}$	$E_{c\text{-вз}}, \text{эВ}$
Na	3,0	-0,64
K	2,5	-1,77
Li	3,0	-0,93
$\text{Na}^+$	2,6	-1,73
$\text{K}^+$	2,8	-1,76
$\text{Li}^+$	3,0	-1,63
Атом/ион (группа – NH <sub>2</sub> )	$r_{c\text{-вз}}, \text{\AA}$	$E_{c\text{-вз}}, \text{эВ}$
Na	1,9	- 3,12
K	2,0	-5,47
Li	2,0	-2,25
$\text{Na}^+$	1,2	-2,05
$\text{K}^+$	1,4	-5,54
$\text{Li}^+$	1,5	-2,15
Атом/ион (группа –NO <sub>2</sub> )	$r_{c\text{-вз}}, \text{\AA}$	$E_{c\text{-вз}}, \text{эВ}$
Na	1,2	-2,87
K	2,2	-2,09
Li	1,7	-2,56
$\text{Na}^+$	1,1	-0,10
$\text{K}^+$	1,4	-0,96
$\text{Li}^+$	1,5	-0,10

Сравнительный анализ показал, что наиболее активна в отношении выбранных металлов УНТ, граница которой модифицирована карбоксильной группой. Для всех гранично-модифицированных структур реализуется слабое вандерваальсовое взаимодействие между наносистемой и выбранными металлами, что показывает устойчивость такого сенсорного зонда. Число носителей заряда в системе увеличивается при взаимодействии за счет переноса электронной плотности от металлического атома или иона к атомам зонда. УНТ, гранично-модифицированные карбоксильной, аминной и нитрогруппами, чувствительны к калию, натрию и литию, но наибольшей сенсорной активностью обладают системы, функционализированные аминогруппой.

Итак, выполненные теоретические исследования доказали, что наличие на границе УНТ функциональных групп изменяет сорбционные свойства нанотрубок, делая их чувствительными в отношении некоторых атомов и ионов щелочных металлов. То есть, одним из способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов является способ их граничного модифицирования. Этот способ делает возможным создание чувствительных сенсорных устройств с соответствующими системами усиления сигнала на основе углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной или нитрогруппами. Присутствие металлов будет определяться изменением потенциала, величина которого может быть определена по значению энергии взаимодействия нанотубулярной системы и металла.

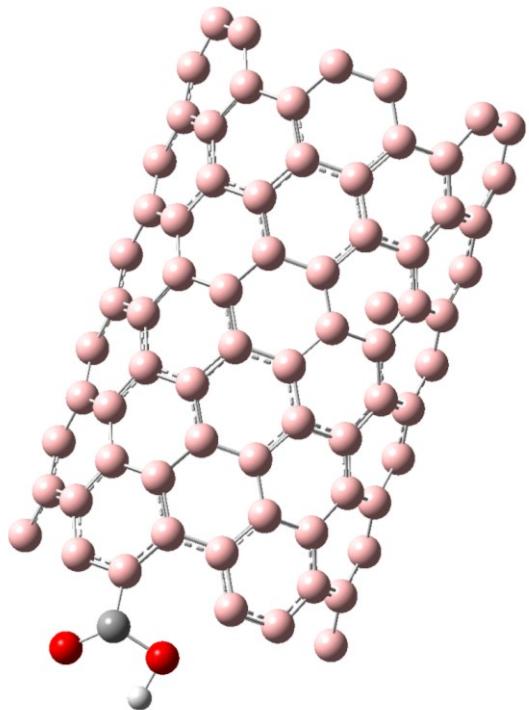
#### **4.5 Механизм присоединения карбоксильной группы к границе борной нанотрубки для создания сенсорного устройства**

Как известно, борные нанотрубки обладают большей проводящей стабильностью по сравнению с углеродными нанотрубками. Все они, независимо от диаметра, типа и хиральности, являются полупроводниками [185]. Поэтому можно предположить возможность создания сенсорных наноустройств, использующих в качестве зондов гравитационно-модифицированные борные нанотрубки.

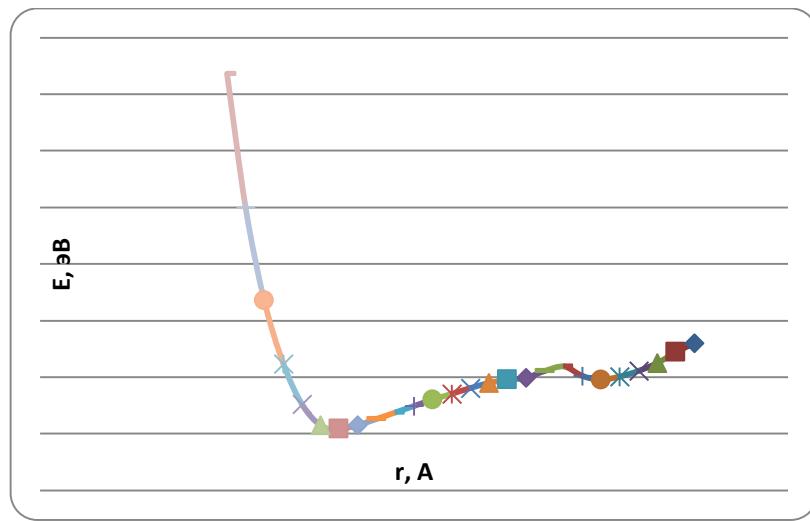
Нами рассмотрена борная нанотрубка гексагонального вида, модифицирование границы которой осуществлялось карбоксильной группой. Для моделирования процесса присоединения функционализирующей карбоксильной группы -COOH к открытой границе гексагональной борной нанотрубки (БНТ) был взят кластер однослойной трубы типа (8, 8) (рис. 4.5.1). Для моделирования полубесконечной БНТ оборванные связи с одного конца кластера замыкались псевдоатомами, а второй конец оставался открытым. Карбоксильная -COOH группа пошагово приближалась к границе нанотрубки с шагом 0,1 Å. Расчеты проводились методом MNDO в рамках модели молекулярного кластера. В результате расчетов была построена кривая энергии процесса взаимодействия борного тубулена с карбоксильной группой (рис. 4.5.2). На графике зависимости потенциальной энергии взаимодействия нанотрубки с карбоксильной группой наблюдается минимум на расстоянии  $r_{\text{ад}} = 1,6$  Å от граничного атома бора нанотрубки. Это свидетельствует об образовании стабильной химической связи между атомом В и атомом углерода карбоксильной группы. Энергия адсорбции при этом составила  $E_{\text{ад}} = 5,83$  эВ. Как и в случае граничного модифицирования углеродных нанотрубок, электронная плотность переходит от группы -COOH к нанотрубке, что приводит к появлению дополнительного носителя заряда на поверхности БНТ. Анализ геометрии системы в точке образования химической связи (в точке минимума на кривой взаимодействия нанотрубки

и COOH) показал, что карбоксильная группа присоединяется к трубки под углом 111°. Длины связи C - O равны 1,23 Å и 1,36 Å, а длина связи O - H 0,95 Å. Заряды на атомах карбоксильной группы  $q_c = +0,45$ ,  $q_{(1O)} = -0,29$ ,  $q_{(2O)} = -0,3$ ,  $q_h = 0,22$ .

Таким образом, исследования показали, что граничное модифицирование борного тубулена карбоксильной группой -COOH возможно, что приведет к созданию фрагмента сенсорного устройства на основе гранично-модифицированной борной нанотрубки.

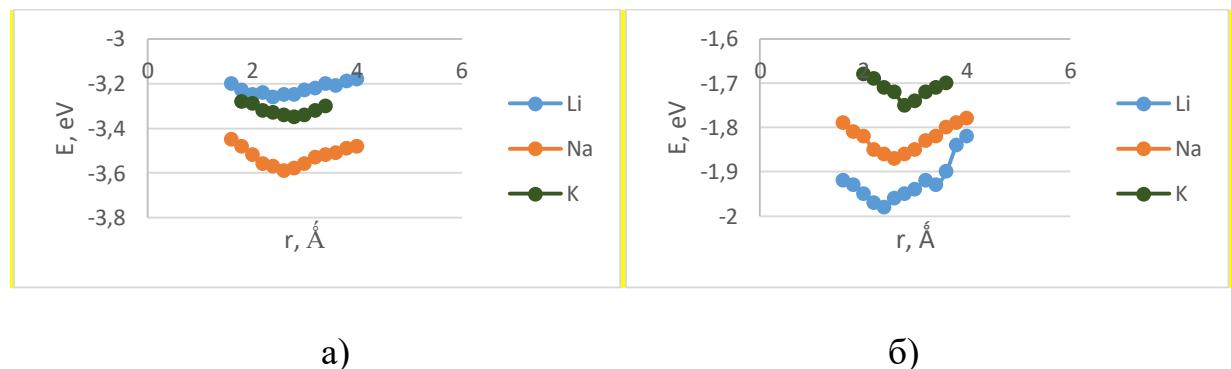


**Рис. 4.5.1.** Модель борной нанотрубки, граница которой модифицирована карбоксильной COOH группой.



**Рис. 4.5.2.** Кривая энергии процесса взаимодействия борной нанотрубки (8, 8) с COOH.

Изучены взаимодействия системы «БНТ + COOH» с некоторыми атомами щелочных металлов, а именно с калием, литием и натрием. Каждый атом металла пошагово приближался к атому водорода и атому кислорода карбоксильной группы с шагом 0,2 Å. Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых процессов взаимодействия (рис. 4.5.3) установил, что имеет место слабое вандерваальсовое взаимодействие (об этом свидетельствуют довольно большое расстояние взаимодействия, которое иллюстрируется минимумом на кривых). Основные параметры процессов приведены в таблице 4.5.1.

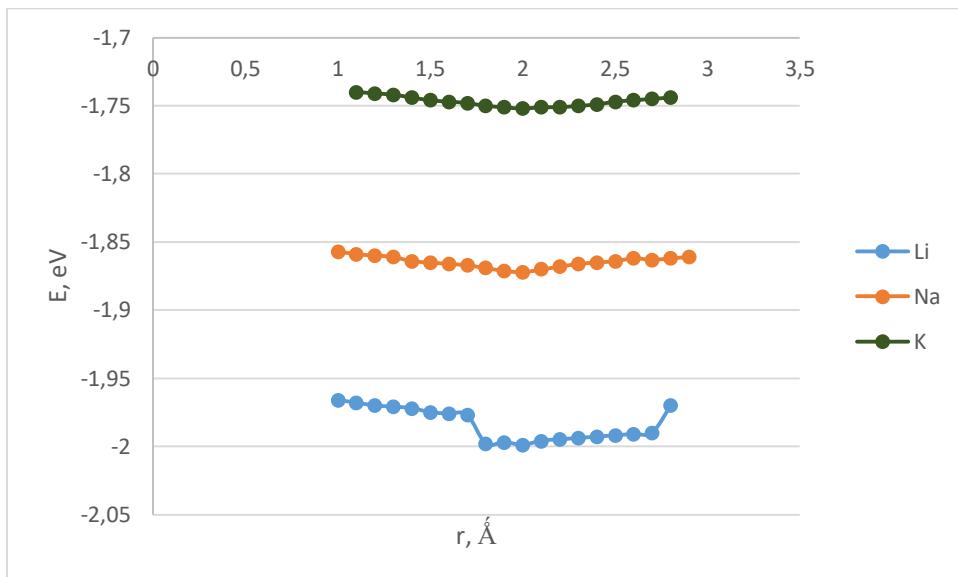


**Рис. 4.5.3.** Энергетические кривые взаимодействия БНТ, модифицированной–COOH, и атомами щелочных металлов: а) с атомом кислорода группы; б) с атомом водорода группы.

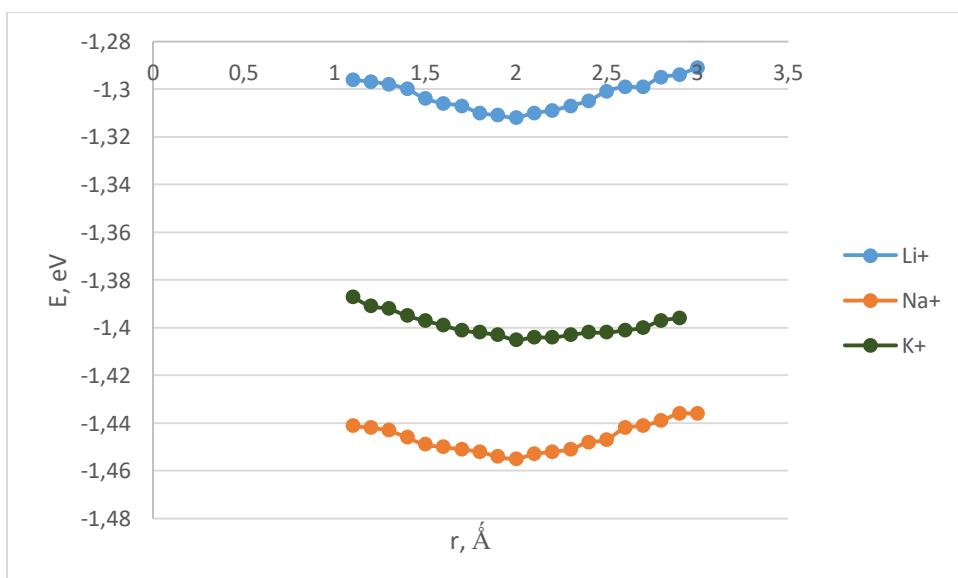
**Таблица 4.5.1.** Характеристики взаимодействия системы «БНТ + СООН» и атомов металлов:  $r_{B3}$  – расстояние взаимодействия,  $E_{B3}$  – энергия взаимодействия.

Атомы, между которыми реализуется взаимодействие	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	Заряд на атоме металла
Li-O	2,8	-3,26	+0,65
Na-O	2,6	-3,59	+0,72
K-O	2,4	-3,35	+0,54
Li-H	2,8	-1,98	+0,68
Na-H	2,6	-1,87	+0,70
K-O	2,4	-1,75	+0,60

Далее было смоделирован процесс сканирования некоторой воображаемой поверхности, на которой находились металлические частицы. Атом или ион перемещался параллельно модифицированной границе нанотрубки на расстоянии, равном расстоянию взаимодействия атома металла, определенного ранее. В результате расчетов были построены графики энергетических кривых, соответствующих описанному процессу (рис. 4.5.4, 4.5.5).



**Рис 4.5.4.** Энергетические кривые процесса сканирования модельной поверхности, содержащей атомы металлов, системой «БНТ + СООН».



**Рис. 4.5.5.** Энергетические кривые процесса сканирования модельной поверхности, содержащей ионы металлов, системой «БНТ + СООН».

**Таблица 4.5.2.** Характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей металлические частицы, зондовой системой «БНТ-СООН»:  $r_{c-v3}$  – расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-v3}$  – энергия сенсорного взаимодействия.

Атом/ион	$r_{c-v3}$ , Å	$E_{c-v3}$ , эВ
Li <sup>+</sup>	2	-1,31
Na <sup>+</sup>	2	-1,46
K <sup>+</sup>	2	-1,41
Li	2	-1,75
Na	2	-1,87
K	2	-2,0

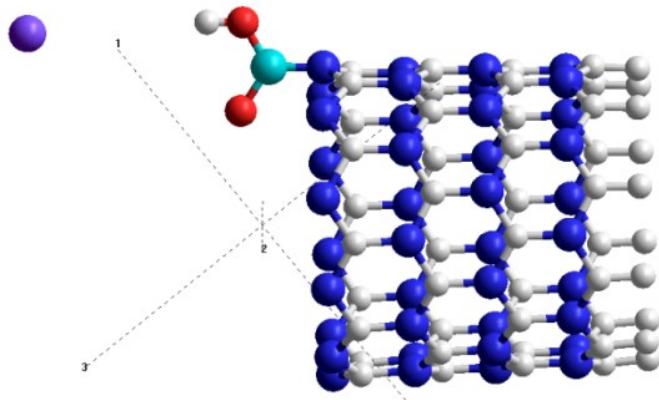
Таким образом, выполненные исследования доказали возможность функционализации открытой границы борной нанотрубки карбоксильной группой –СООН, а также возможность сенсорной активности получившейся системы в отношении атомов и ионов щелочных металлов. Это может сделать возможным создание высокочувствительных сенсоров, помимо углеродных нанотрубок, и на основе борных нанотубуленов.

#### **4.6. Границно-модифицированные карбоксильной группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами**

Одними из интереснейших нанотубуллярных структур являются боронитридные нанотрубки (БНТ), получение которых в настоящее время уже не вызывает принципиальных трудностей. Боронитридные нанотрубки изготавливаются различными методами, такими как дуговой разряд, лазерная

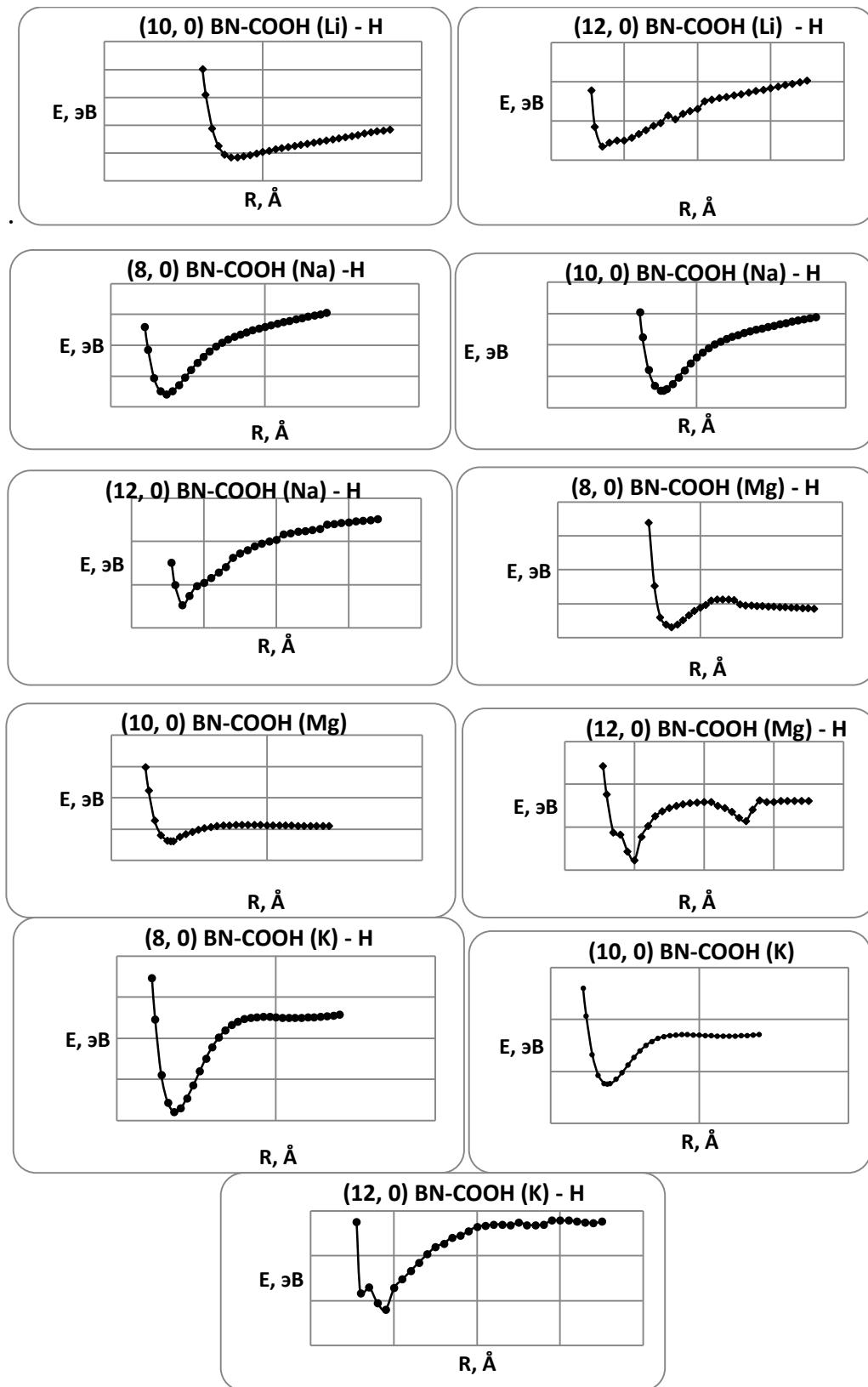
абляция и др. Также, как и борные нанотрубки, их проводящие характеристики не зависят от их типов и диаметров. Все они относятся к полупроводникам с равномерной большой запрещенной зоной независимо от радиуса и хиральности, а также числа слоев нанотрубки [22,238], что заметно отличает боронитридные тубулены от углеродных нанотрубок, для которых электронные свойства изменяются от металлических до полупроводящих в зависимости от диаметра и хиральности. Постоянство проводящих свойств БННТ может обеспечить их лучшую эффективность при использовании в качестве элементов сенсорных наноустройств. Также, как и для углеродных и борных нанотрубок, возможно предложить выполнение граничного модифицирования боронитридных тубуленов функциональными группами, что приведет к изменению их сорбционной активности.

Для исследования сенсорных свойств гранично-модифицированных БННТ произведены MNDO расчёты полубесконечных боронитридных тубуленов (8, 0), (10, 0), (12, 0), одна граница которых замыкалась псевдоатомами, а к атому бора на другой границе присоединялась карбоксильная группа на оптимальном расстоянии 1,57 Å [239-241]. К комплексу «БННТ – группа COOH» пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) вдоль перпендикуляра, проведённого к атому бора и ориентированного на атом углерода карбоксильной группы, моделировался процесс присоединения атомов лития, калия, натрия и магния. В качестве примера на рисунке 4.6.1 представлена структурная модель взаимодействия боронитридной нанотрубки (10, 0), гранично-модифицированной карбоксильной группой, и атома калия.

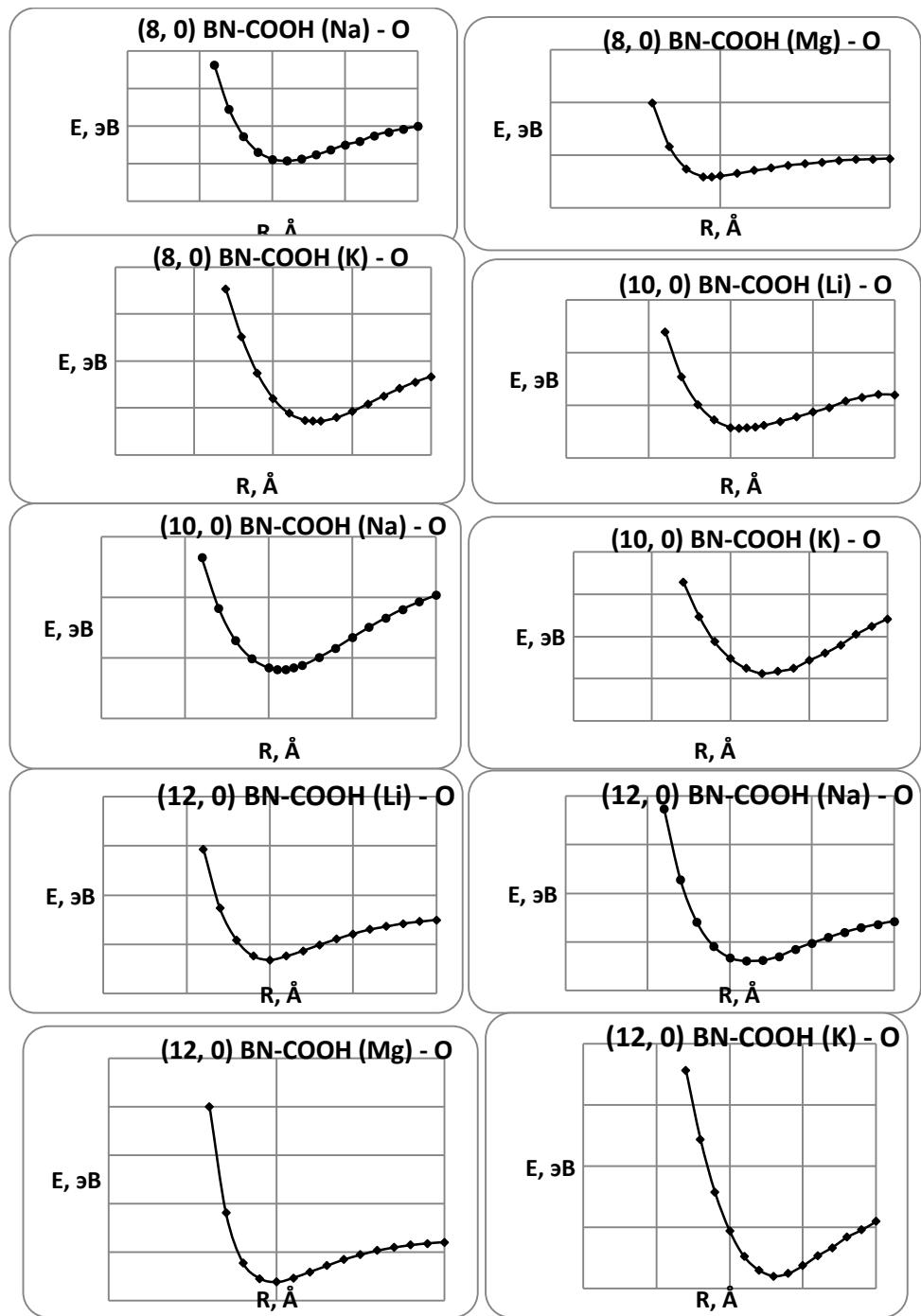


**Рис. 4.6.1.** Структурная модель взаимодействия боронитридной нанотрубки (10,0), гранично-модифицированной карбоксильной группой, и атома калия.

Результаты выполненных расчетов позволили построить кривые взаимодействия комплекса «БННТ – COOH» с выбранными атомами для двух вариантов присоединения: 1) когда атом металла ориентирован при своем движении на атом водорода группы -COOH и 2) когда атом металла ориентирован при своем движении на атом кислорода группы (рис. 4.6.2, 4.6.3). Основные параметры взаимодействий, полученные из анализа энергетических кривых, представлены в таблице 4.6.1. Оказалось, что вариант 2 присоединения выбранных атомов к гранично-карбоксилированной боронитридной нанотрубки наиболее выгоден для всех рассмотренных металлов.



**Рис. 4.6.2.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированной карбоксильной группой БНТ с атомами лития, натрия, магния при взаимодействии 1 - когда атом металла ориентирован на атом водорода группы.



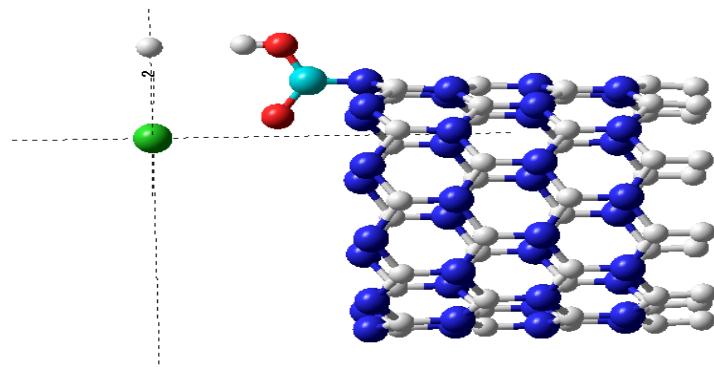
**Рис. 4.6.3.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированной карбоксильной группой БННТ с атомами лития, натрия, магния при взаимодействии 2 - когда атом металла ориентирован на атом кислорода группы.

**Таблица 4.6.1.** Основные параметры процесса присоединения атомов натрия, калия, лития к краевым атомам группы COOH, гранично-модифицирующей боронитридные нанотрубки, для вариантов 1 и 2 взаимодействия: 1 - когда атом металла ориентирован при своем движении на атом водорода группы –COOH, 2 - когда атом металла ориентирован на атом кислорода группы;  $r_{B3}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{B3}$  – энергия взаимодействия.

Атомы металлов и типы БННТ	Вариант 1		Вариант 2	
	$E_{B3}$ , эВ	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	$r_{B3}$ , Å
Li (8, 0)	-	-	-1,55	2,0
Li (10, 0)	-0,08	2,2	-1,44	2,1
Li (12, 0)	-0,33	1,4	-2,64	2,0
Na (8, 0)	-0,29	1,8	-1,86	2,2
Na (10, 0)	-0,72	1,8	-2,19	2,2
Na (12, 0)	-1,47	1,4	-2,77	2,2
Mg (8, 0)	-0,35	2,0	-2,10	1,9
Mg (10, 0)	-0,39	1,9	-0,99	1,9
Mg (12, 0)	-0,78	2,0	-1,23	2,0
K (8, 0)	-0,90	1,8	-2,57	2,5
K (10, 0)	-1,25	1,9	-2,87	2,4
K (12, 0)	-2,21	1,8	-3,60	2,6

#### **4.7 Сенсорные свойства гранично-модифицированной карбоксильной группой боронитридной нанотрубки в отношении некоторых металлов**

Для исследования сенсорных свойств гранично-модифицированных карбоксильной группой боронитридных нанотруб произведены расчёты взаимодействия атомов Li, Na, Mg, K с модифицированными боронитридными тубуленами (8, 0), (10, 0) и (12, 0). Процесс сканирования воображаемой поверхности системой «БННТ + COOH» моделировался путем движения выбранных атомов вдоль прямой, параллельной насыщенной карбоксильной группой границе нанотрубки, на оптимальных расстояниях взаимодействия, определенных при изучении процессов взаимодействия выбранных атомов с краевыми атомами группы COOH, присоединенной к границе БННТ. Модель процесса сканирования представлена на рисунке 4.7.1. Выполненные расчеты позволили построить энергетические кривые взаимодействия комплекса «БННТ – COOH» и инициируемых атомов металлов (рис. 4.7.2), результаты анализа кривых представлены в таблице 4.7.1. Установлено, что точка минимума энергии взаимодействия исследуемых атомов с комплексом «БННТ-COOH» находится примерно посередине между атомами группы O и H. Это свидетельствует о том, что сенсорноактивным является весь комплекс «боронитридная нанотрубка – модифицирующая карбоксильная группа».

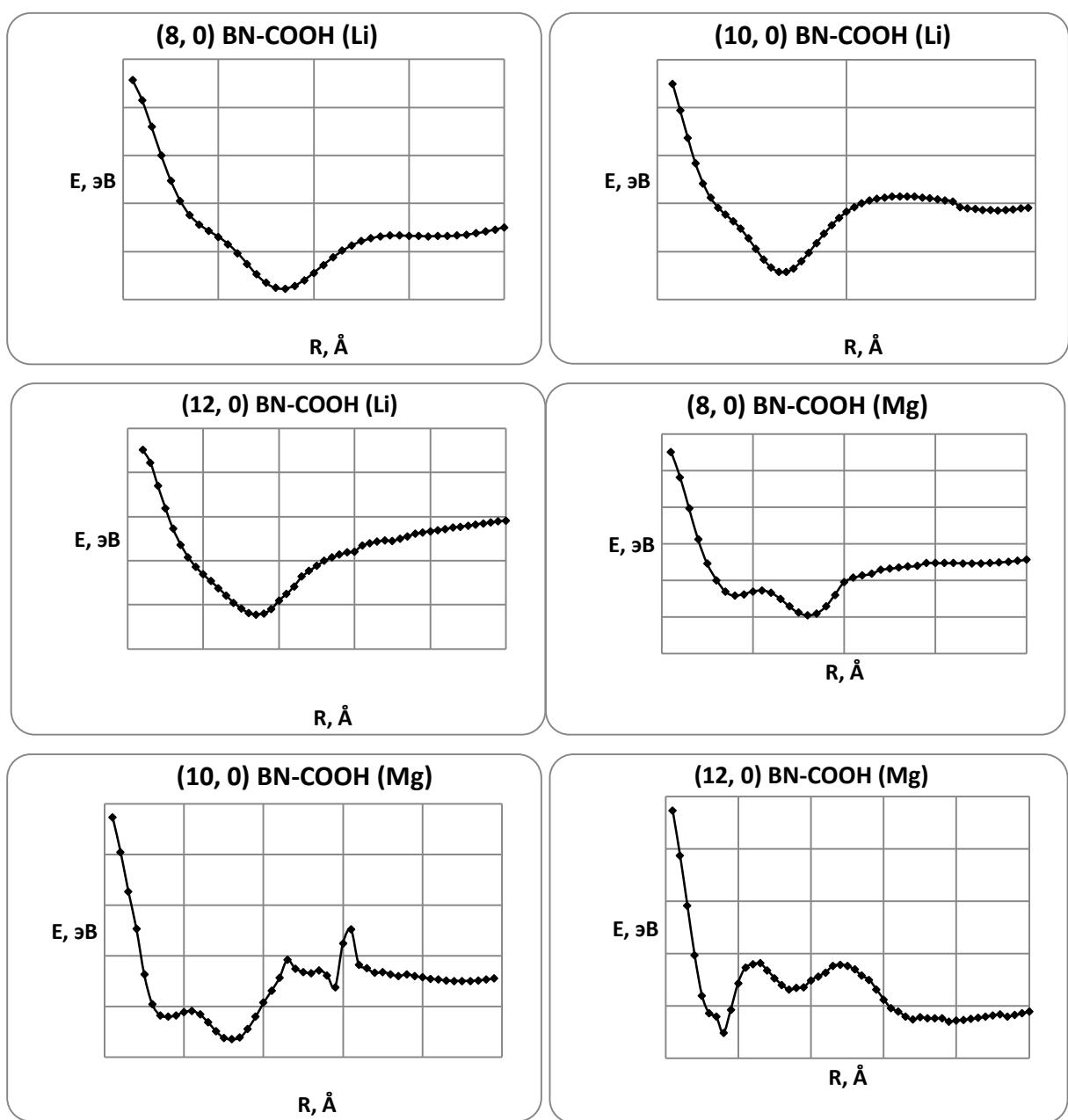


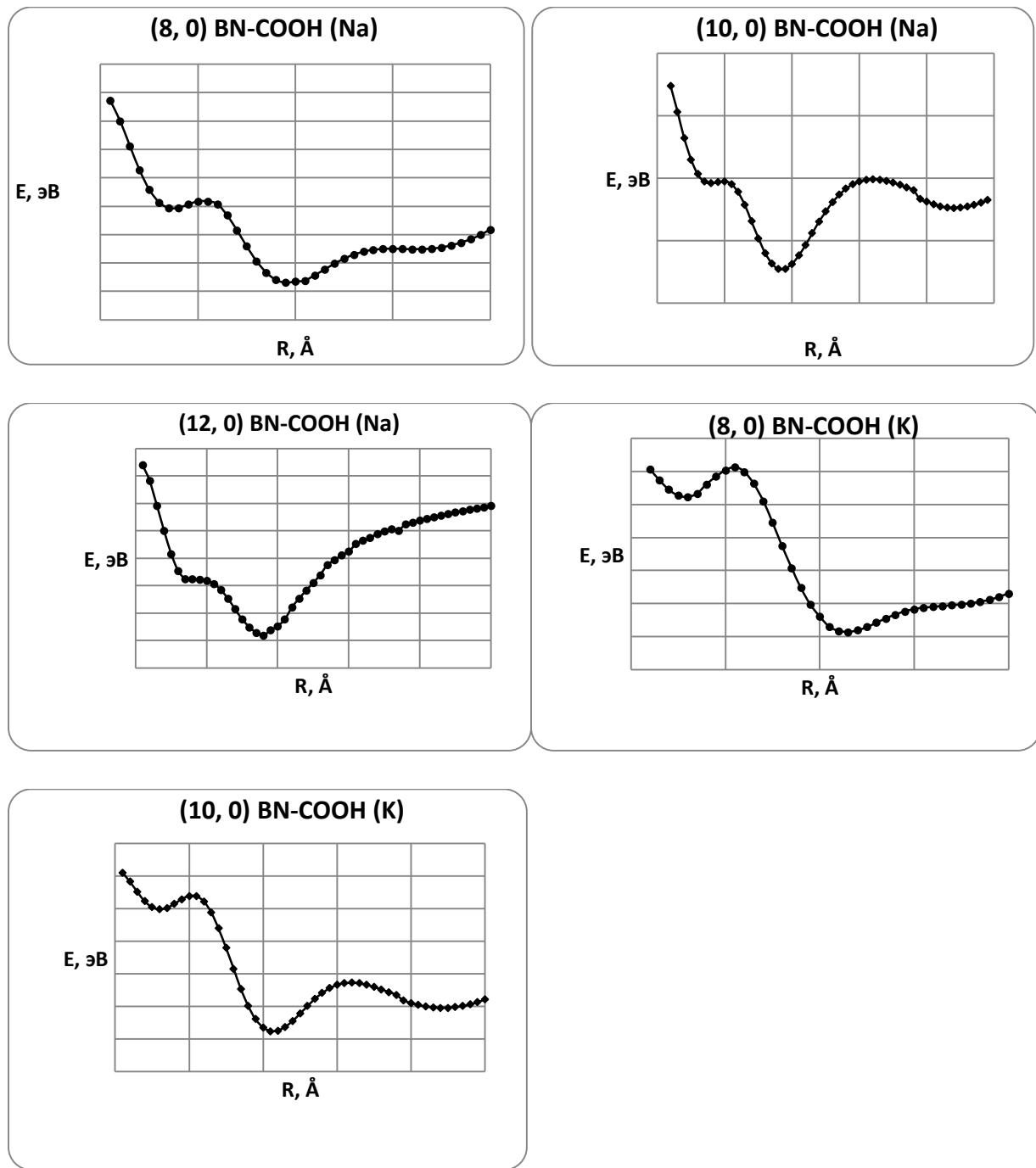
**Рис. 4.7.1.** Модель процесса сканирования поверхности, содержащей атом калия, гранично-модифицированной карбоксильной группой боронитридной нанотрубкой (10, 0); цифрой 2 обозначен фиктивный атом, на который ориентировано движение атома калия.

**Таблица 4.7.1.** Характеристики процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей атомы металлов, зондом на основе боронитридной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной группой:  $r_{c-v3}$  – расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-v3}$  – энергия сенсорного взаимодействия.

Атомы металла и типы БННТ	$E_{c-v3}$ , эВ	$r_{c-v3}$ , Å
Li (8, 0)	-1,78	3,4
Li (10, 0)	-2,43 (-1,42)	3,4 (9,0)
Li (12, 0)	-2,23	3,2
Na (8, 0)	-1,85	3,8

Na (10, 0)	-2,45 (-1,47) (-1,08)	3,6 (8,8) (1,.6)
Na (12, 0)	-2,41	3,6
Mg (8, 0)	-1,96 (-1,42)	3,2 (1,6)
Mg(10, 0)	-1,65(-1,21)	3,2 (1,6)
Mg (12, 0)	-0,69(-1,51)	3,4 (1,6)
K (8, 0)	-3,86	4,6
K (10, 0)	-3,76(-3,04)	4,2 (8,8)
K (12, 0)	-3,65(-0,63)	4,2 (1,4)





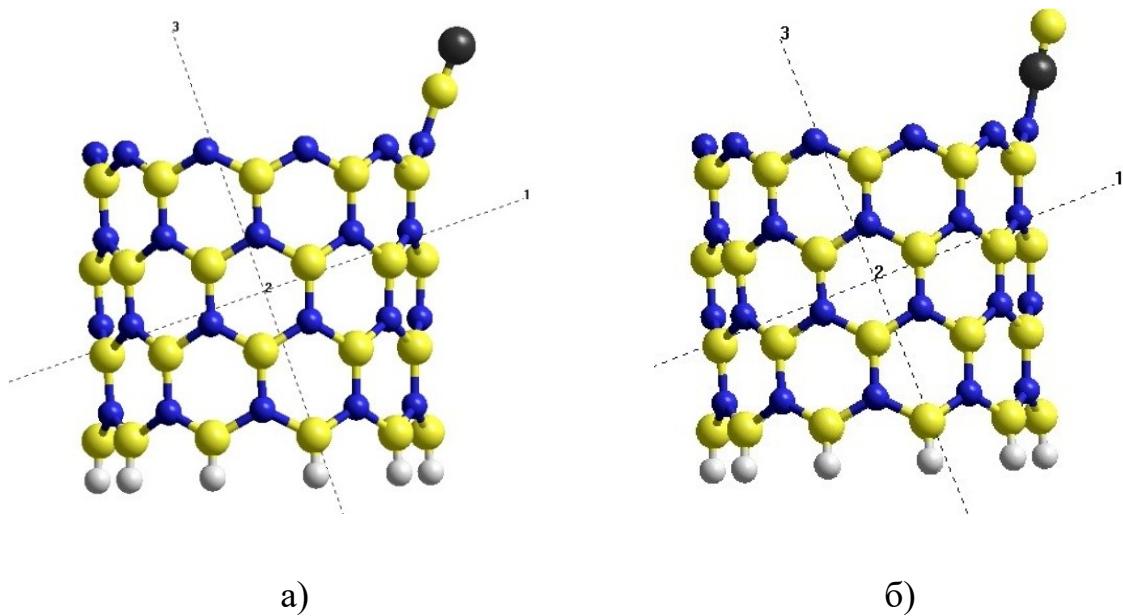
**Рис. 4.7.2.** Энергетические кривые взаимодействия БННТ ( $n, 0$ ), гранично-модифицированными карбоксильной группой, с атомами металлов при сканировании модельной поверхности, содержащей металлические частицы.

Итак, изучена сенсорная активность гранично-модифицированных группой COOH боронитридных нанотрубок (8, 0), (10, 0), (12, 0) и доказано, что атомы Li, Na, Mg, K активно взаимодействуют с краевыми атомами

водорода и кислорода карбоксильной группы модифицированного комплекса, что позволяет предположить возможность использования комплекса «боронитридная нанотрубка – группа COOH» в качестве сенсора для инициализации металлических атомов.

#### **4.8 Границно-модифицированные нитрильной CN-группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами**

Дальнейшее изучение сенсорных свойств боронитридных тубуленов, модифицированных функциональными группами, производилось на примере БННТ с граничной модификацией нитрильной CN-группой (или цианогруппой) [242]. Длина тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  составляет 1,16 Å. В выполненных нами MNDO-расчетах использовались кластерные модели полубесконечных боронитридных тубуленов типов (10, 0) и (12, 0). Один конец замыкался псевдоатомами водорода, а ко второй свободной границе трубки присоединялась группа CN. Рассмотрены два варианта граничного модифицирования боронитридных нанотрубок, а именно: 1) когда нитрильная группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$  присоединялась к граничному атому бора тубулена, ориентируясь атомом углерода, образуя конфигурацию BCN, 2) когда нитрильная группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$  присоединялась к граничному атому бора тубулена, ориентируясь атомом азота с образованием конфигурации BNC (рис. 4.8.1). Анализ результатов установил возможность создания гранично-модифицированных нитрильной группой бороуглеродных нанотрубок обоих предложенных конфигураций 1 и 2, которые могут выступать в качестве зондов сенсорных наноустройств.



**Рис. 4.8.1.** Структурные модели боронитридного тубулена (10, 0), гранично-модифицированного функциональной группой CN: а) конфигурация BNC, б) конфигурация BCN.

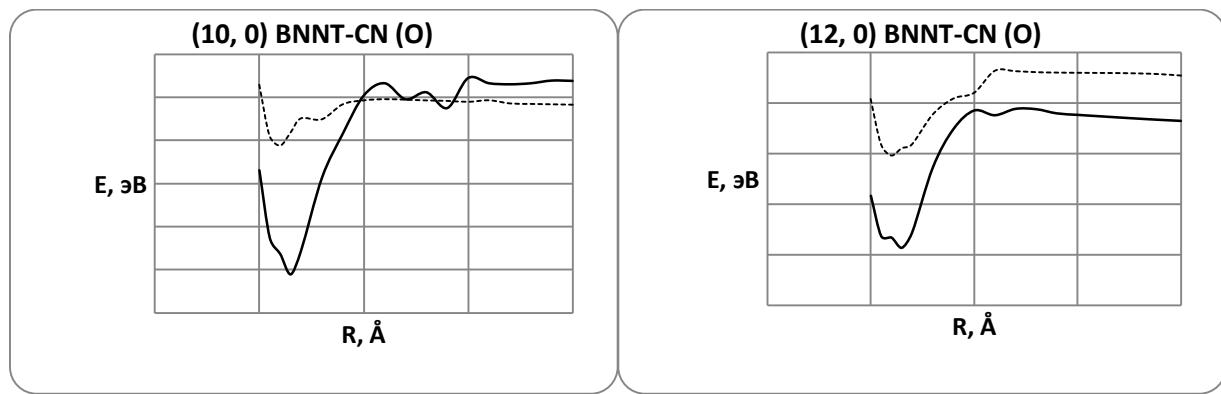
Геометрия системы оптимизировались для каждой рассмотренной конфигурации. Анализ геометрических параметров системы установил, что CN-группа располагается под некоторым углом наружу от трубы, который для конфигурации BNC, присоединенной к нанотрубке (10, 0), равен  $14,09^\circ$  относительно продольной оси тубулена. Для другой конфигурации присоединения - BNC – этот угол равен  $18,73^\circ$ . В случае тубулена (12, 0) углы ориентации нитрильной группы относительно продольной оси трубы составляют, соответственно,  $15,25^\circ$  и  $17,06^\circ$ . Полученные в результате выполненных расчетов с оптимизацией длины связи и заряды на атомах представлены в таблице 4.8.1. Для обеих конфигураций расположения нитрильной группы относительно атома бора границы нанотрубки электронная плотность переносится от цианогруппы к атомам БНТ, что увеличивает число носителей в ней.

**Таблица 4.8.1.** Длины связи и заряды на граничном атоме бора для вариантов 1 и 2 ориентации нитрильной группы относительно атома бора боронитридных нанотрубок (10, 0) и (12, 0) (конфигураций BCN и BNC).

Тип БННТ	Вариант 1- конфигурация BCN			Вариант 2 - конфигурация BNC		
		Длина связи, Å	Q <sub>B</sub>		Длина связи, Å	Q <sub>B</sub>
(10, 0)	B-C	1,5	-0,08	B-N	1,41	-0,41
	B-N	1,17	-0,09	B-C	1,21	-0,25
(12, 0)	B-C	1,4	-0,07	B-N	1,35	-0,39
	B-N	1,2	-0,08	B-C	1,21	-0,26

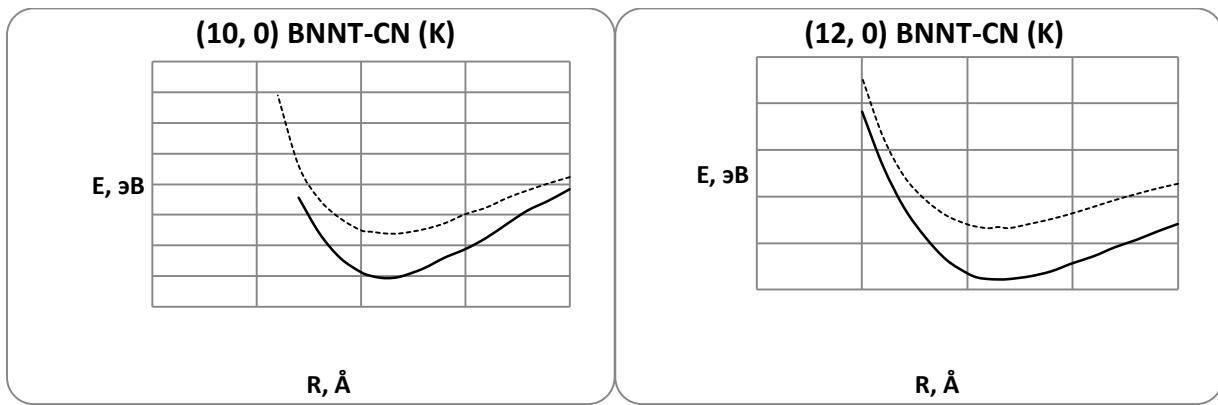
Далее были смоделированы и изучены процессы присоединения атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K к гранично-модифицированной нанотубулярной системе «БННТ - CN» вдоль перпендикуляра, проведённого к границе трубы. Расчеты позволили построить энергетические кривые присоединения атомов газовой фазы к краевым атомам нитрильной группы для двух вариантов ее ориентации (BNC и BCN конфигурации). На рис. 4.8.2 в качестве примера приведены кривые, иллюстрирующие процесс присоединения атома кислорода к гранично-модифицированным боронитридным нанотрубкам (10, 0) и (12, 0). В таблице 4.8.2 представлены основные характеристики процесса присоединения атомов. Анализ результатов показал, что наиболее выгодной конфигурацией для присоединения выбранных атомов является конфигурация BNC, при которой значения энергий взаимодействия намного выше, чем в случае конфигурации BCN. Наиболее активно присоединяется атом кислорода: расстояние взаимодействия с гранично-модифицированным комплексом составляет 1,3 Å для обоих вариантов ориентации цианогруппы относительно границы трубы. Разница энергий взаимодействия для конфигураций BNC и BCN составила порядка 5 эВ. Процессы

взаимодействия с остальными атомами газовой фазы приводят к образованию либо метастабильных комплексов, либо вообще не реализуются (так, например, атом хлора не присоединяется к комплексу «БННТ- СN» на основе трубы (10, 0)).



**Рис. 4.8.2.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированных нитрильной группой боронитридных нанотруб (10,0) и (12,0) с атомом кислорода; сплошная линия – для конфигурации BNC, прерывистая линия – для конфигурации BCN.

Аналогично моделировались процессы присоединения атомов металлов лития, натрия, калия и магния к гранично-модифицированным нитрильной группой бороуглеродным нанотрубкам. В результате выполненных расчетов также были построены энергетические кривые процессов. На рис. 4.8.3 представлены кривые взаимодействия атома калия с гранично-модифицированными нитрильной группой боронитридными нанотрубками (10, 0) и (12, 0). Основные характеристики процесса присоединения атомов приведены в таблице 4.8.2.

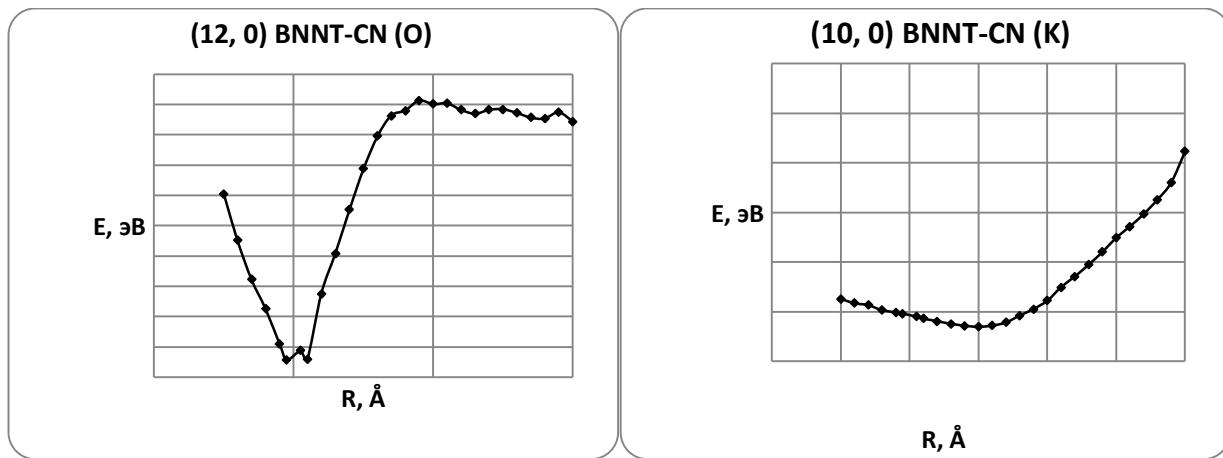


**Рис. 4.8.3.** Энергетические кривые взаимодействия гранично-модифицированных нитрильной группой боронитридных нанотруб (10, 0) и (12, 0) с атомом калия; сплошная линия – для конфигурации BNC, прерывистая линия – для конфигурации BCN.

Далее была исследована сенсорная активность гранично-модифицированных группой CN боронитридных нанотрубок в отношении выбранных атомов газовой и металлической фаз для наиболее выгодной конфигурации BNC ориентации нитрильной группы относительно граничного атома бора тубулена. Моделировался процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей выбранные атомы. Атом приближался к комплексу «БННТ- CN» вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси тубулена и проходящей на расстоянии взаимодействия, определенного нами ранее для каждого атома, причем перемещение атома происходит от центра тубулена. В качестве примера на рис. 4.8.4 приведены энергетические кривые процесса сканирования для атомов кислорода и калия. Результаты выполненных расчетов представлены в таблице 4.8.2.

**Таблица 4.8.2.** Параметры сенсорного взаимодействия атомов с гранично-модифицированными цианогруппой БННТ для BNC и BCN конфигураций:  $E_{c-v3}$  – энергия сенсорного взаимодействия,  $r_{c-v3}$  – расстояние сенсорного взаимодействия.

Атомы и типы БННТ	Вариант 2 - BNC		Вариант 1 - BCN	
	$E_{c-v3}$ , эВ	$r_{c-v3}$ , Å	$E_{c-v3}$ , эВ	$r_{c-v3}$ , Å
H (10, 0)	-2,24	1,0	-0,87	1,0
H (12, 0)	-2,50	1,0	-	-
Li (10, 0)	-4,30	1,9	-2,62	1,7
Li (12, 0)	-5,04	2,0	-2,40	1,9
O (10, 0)	-8,23	1,3	-2,25	1,2
O (12, 0)	-8,58	1,3	-3,11	1,2
F (10, 0)	-2,13	1,2	-	-
F (12, 0)	-1,38	1,3	-	-
Na (10, 0)	-4,14	2,0	-2,44	2,2
Na (12, 0)	-4,76	2,1	-2,18	2,2
Mg (10, 0)	-2,57	2,0	-1,41	1,9
Mg (12, 0)	-3,62	2,1	-1,01	2,2
Cl (10, 0)	-	-	-	-
Cl (12, 0)	-1,15	1,6	-	-
K (10, 0)	-5,07	2,2	-3,61	2,3
K (12, 0)	-5,56	2,3	-3,36	2,2



**Рис. 4.8.4.** Энергетические кривые процесса сканирования поверхности, содержащей атомы кислорода (а) и калия (б), гранично-модифицированной нитрильной группой нанотубулярной системы на основе боронитридных нанотрубок (12, 0) (а) и (10, 0) (б).

Таким образом, выполненные исследования доказали возможность создания датчиков сенсорных устройств на основе гранично-модифицированных цианогруппой боронитридных нанотрубок, которые могут выступать в качестве зондов кантилеверов атомно-силовых микроскопов, причем сорбционная активность данной модифицированной системы зависит от варианта ориентации группы CN относительно границы тубулена. Наилучший способ модификации, дающий лучший сенсорный отклик зондовой наносистемы на присутствие выбранных атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K, продемонстрирован при ориентации группы вариант 2 с образованием конфигурации BNC. То есть, выбирая различные варианты расположения функциональной группы относительно границы боронитридной нанотрубки можно управлять сорбционной активностью подобных тубулярных наносистем.

## 4.9 Некоторые выводы

1. Исследовано влияние граничного модифицирования полубесконечных углеродных нанотрубок, выполненного атомарными кислородами (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), шестью гидроксильными и шестью аминными группами, на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость нанотруб (6, 6) и (6, 0). Доказано, что что модифицирующие границу нанотрубки функциональные группы  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  обеспечивают эффективное капиллярное заполнение тубуленов атомами водорода за счет возникающих сил электростатического взаимодействия, то есть подобное граничное модифицирование способствует усилению сорбционной активности УНТ, в отличие от случая модифицирования границы нанотрубки атомами кислорода, при котором внедряющемуся атому водорода необходимо преодолевать потенциальный барьер, пик которого находится практически на границе трубки, и затем оказываться в метастабильном состоянии в полости тубулена. Тем не менее, разность высот потенциальных барьеров для случая функционализации границы нанотрубки тремя атомами кислорода и случая внедрения атома водорода в гранично-немодифицированную УНТ составляет  $\Delta_1 = 1,2$  эВ, а разность высот для случая функционализации границы шестью атомами  $\text{O}$  и немодифицированной УНТ  $\Delta_2 = 2,5$  эВ. То есть, можно утверждать, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути атомарного водорода при его движении в полость нанотрубки.

2. Установлено, что молекула водорода также может проникнуть в полость УНТ, преодолев при этом небольшие потенциальные барьеры различной высоты для различных модифицирующих групп, в отличие от случая нанотрубок с немодифицированными границами, внедрения в которые для молекулярного водорода невозможно. То есть граничное

модификация углеродных нанотрубок функциональными группами OH и NH<sub>2</sub> положительно влияет на внутреннюю сорбционную активность углеродных нанотрубок, что проявляется в более интенсивном капиллярном внедрении атомарного и молекулярного водорода в полость тубуленов малого диаметра через модифицированную границу. Данная модификация обеспечивает новые применения полученных наносистем, в том числе, в качестве наносенсоров, активных квантовых проводов и хранилищ атомов и молекул.

2. Исследованы механизмы граничного модифицирования однослойной углеродной нанотрубки (6, 0) карбоксильной группой –COOH, аминогруппой NH<sub>2</sub> и нитрогруппой NO<sub>2</sub>. Выяснено, что подобное модифицирование позволяет создать нанотубулярную систему, которая может быть использована для создания высокочувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы с граничной модификацией, которые могут вступать в качестве остряя кантилевера атомно-силового микроскопа. Носителем заряда в такой нанотубулярной системе выступает электрон, поставляемый присоединенными функциональными группами.

3. Исследован механизм взаимодействия атомов лития, натрия, калия с краевыми атомами функциональных групп (карбоксильной, аминной или нитрогруппы), гранично-модифицирующих однослойную углеродную нанотрубку (6, 0). Установлено, что модифицированные наносистемы и выбранные атомы щелочных металлов взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот обнаруженный факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования. Электронная плотность переносится от металлических атомов к модифицированной системе, что увеличивает число носителей и

обеспечивает изменение ее электрических свойств при взаимодействии с идентифицируемыми атомами, которые могут быть зафиксированы.

4. Для определения активности углеродной нанотрубки с граничной модификацией различными группами был изучен процесс сканирования воображаемой модельной поверхности, содержащей атомы и ионы лития, натрия или калия. Установлено, что модификация приводит к чувствительности наносистемы в отношении выбранных металлов, причем сорбционное взаимодействие гранично-модифицированной нанотрубки и выбранных щелочных металлов осуществляется за счет малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в то время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулена) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации. Построенный путем модификации границы УНТ сенсорный датчик будет обладать селективностью: энергии взаимодействия сенсорной наноструктуры с разными атомами и ионами неодинаковы, поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов. Такая нанотубулярная система будет обладать полупроводниковым типом проводимости.

5. Доказано, что наличие на границе УНТ функциональных групп изменяет сорбционные свойства нанотрубок, делая их чувствительными в отношении некоторых атомов и ионов щелочных металлов. То есть, одним из способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов является способ их граничного модификации. Наиболее чувствительным сенсором в отношении щелочных металлов является нанотрубка, модифицированная аминогруппой. Этот способ делает возможным создание чувствительных сенсорных устройств с соответствующие системами усиления сигнала на основе углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной или нитрогруппами.

Присутствие металлов будет определяться изменением потенциала, величина которого может быть определена по значению энергии взаимодействия нанотубулярной системы и металла.

6. Изучен механизм граничного модифицирования карбоксильной группой гексагональных борных нанотрубок, обладающих полупроводниковыми свойствами, независящими от их типов, диаметров и хиральности, что выгодно отличает их от углеродных нанотрубок, чьи проводящие характеристики зависят от этих параметров. Доказано, что граничное модифицирование борного тубулена группой -COOH возможно, что приведет к созданию фрагмента сенсорного устройства на основе гранично-модифицированной борной нанотрубки, которое будет обладать чувствительностью в отношении щелочных металлов, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

7. Изучен механизм процесса граничного модифицирования однослойных боронитридных нанотруб типа “zig-zag” (8, 0), (10, 0), (12, 0) карбоксильной группой. Показана принципиальная возможность использования такой наносистемы в качестве элемента сенсорного устройства многократного использования, в том числе, в отношении атомов лития, натрия, калия и магния. Во всех случаях взаимодействия в нанотубулярной сенсорной системе появляются дополнительные носители заряда за счет переноса электронной плотности от металла к гранично-модифицированной нанотрубной структуре.

8. Изучен механизм процесса граничного модифицирования однослойных боронитридных нанотруб (10, 0) и (12, 0) цианогруппой (CN-группой). Доказано, что возможны два варианта граничного модифицирования боронитридных нанотрубок: 1) когда нитрильная группа  $-C\equiv N$  присоединялась к граничному атому бора тубулена, ориентируясь атомом углерода, образуя конфигурацию BCN, 2) когда нитрильная группа

—C≡N присоединялась к граничному атому бора тубулена, ориентируясь атомом азота с образованием конфигурации BNC. Подобные системы могут выступать в качестве зондов кантилеверов атомно-силовых микроскопов, причем сорбционная активность данной модифицированной системы зависит от варианта ориентации группы CN относительно границы тубулена. Наилучшей способ модификации, дающий лучший сенсорный отклик зондовой наносистемы на присутствие выбранных атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K, продемонстрирован при ориентации группы вариант 2 с образованием конфигурации BNC. То есть, выбирая различные варианты расположения функциональной группы относительно границы боронитридной нанотрубки можно управлять сорбционной активностью подобных тубулярных наносистем.

## ГЛАВА 5

### Поверхностное модифицирование как способ управления сорбционной активностью нанотубулярных структур

В данной главе представлены результаты исследования механизмов поверхностного модифицирования однослойных нанотубулярных структур для определения возможности управления их сорбционной активностью и сенсорными свойствами. Рассмотрены некоторые наиболее распространенные функциональные группы (карбоксильная, гидроксильная, аминогруппа, цианогруппа, группа ацилхлоридов), присоединяемые к внешней поверхности углеродных, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок для их модифицирования, и изучены особенности сенсорного взаимодействия наносистем с атомами некоторых щелочных металлов. Расчеты выполнены с применением модели МК, расчетных схемы MNDO и теории функционала плотности DFT.

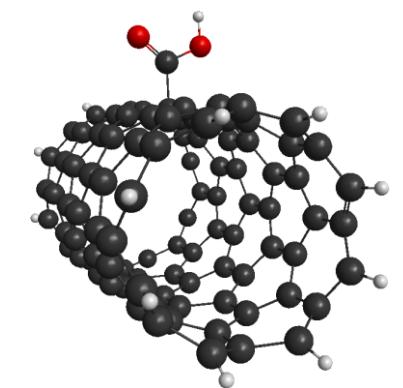
#### 5.1 Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой

##### 5.1.1 Механизм процесса поверхностного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной группой

Как известно, углеродная нанотрубка является поверхностной структурой, благодаря чему она обладает уникальными сорбционными свойствами. Высокая чувствительность электронных свойств нанотрубок к атомам и молекулам, адсорбированным на их поверхности, обеспечивает возможность их использования в качестве сверхминиатюрных химических и биологических сенсоров [см. Главу 1 диссертации]. Принцип действия таких

сенсоров основан на изменениях вольтамперных характеристик нанотрубок при адсорбции молекул на их поверхности. Эти наносенсоры будут обладать высокой чувствительностью и селективностью.

Для изучения механизма поверхностного модифицирования однослойной УНТ нами была рассмотрена углеродная нанотрубка типа (6, 0). Молекулярный кластер нанотрубки содержал пять слоев углеродных гексагонов вдоль продольной оси нанотрубки и был замкнут с открытых сторон псевдоатомами водорода для компенсации оборванных связей граничных атомов углерода. Карбоксильная группа -COOH была ориентирована атомом углерода на атом С нанотрубки, расположенный примерно посередине кластера, что позволяет избежать влияния краевых эффектов. Изучен механизм поверхностной модификации УНТ группой -COOH путем моделирования пошагового приближения функциональной группы вдоль перпендикуляра к продольной оси нанотрубки, проходящего через поверхностный атом углерода [253]. На рис. 5.1.1 изображена модель углеродной нанотрубки (6, 0) с поверхностно-модифицирующей ее карбоксильной группой.



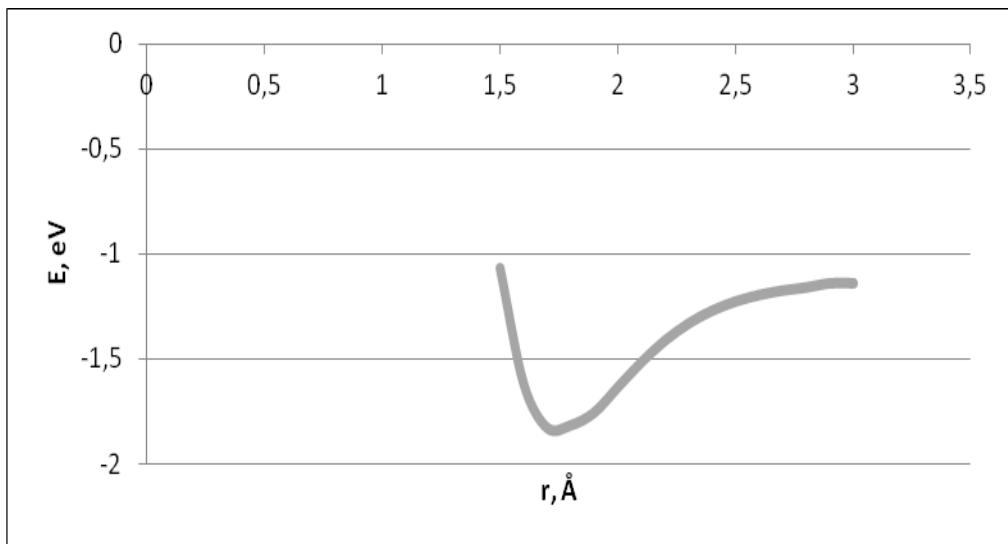
**Рис. 5.1.1.** Модель углеродной нанотрубки (6, 0) с поверхностной функциональной карбоксильной группой.

Выполненные расчеты позволили построить энергетическую кривую взаимодействия УНТ и группы -COOH (рис. 5.1.2), анализ которой обнаружил наличие минимума, свидетельствующего о реализации адсорбции

карбоксильной группы на поверхности нанотрубки (6, 0). Энергия взаимодействия (энергия адсорбции) составляет 1,83 эВ и соответствует расстоянию, на котором происходит взаимодействие, равному 1,66 Å. Значения полученных параметров адсорбционного взаимодействия иллюстрируют факт образования химической связи между углеродной нанотрубкой и выбранной функциональной группой и доказывают возможность поверхностного модифицирования однослойной углеродной нанотрубки карбоксильной -COOH группой для создания химически активной системы.

Анализ зарядового перераспределения в полученном адсорбционном комплексе установил факт переноса заряда от карбоксильной группы к атомам нанотрубки: заряд на атоме углерода группы COOH составил  $q_C = +0,65$ , а на атоме углерода нанотрубки  $q_{C(tub)} = -0,7$ . То есть, в нанотубулярной структуре проводимость будет обеспечиваться дополнительным носителем заряда, появившимся в системе в результате поверхностного модифицирования. Построенный одноэлектронный спектр поверхностно-модифицированной системы "углеродная нанотрубка + COOH" продемонстрировал ее полупроводящие свойства ( $\Delta E_g = 1,2$  эВ).

Итак, мы определили возможность осуществления поверхностной модификации однослойных УНТ карбоксильной группой, что может привести улучшению сорбционной активности нанотрубок и, соответственно, может быть применено при создании сенсоров с зондами на их основе, представляющими собой полупроводниковые нанотубулярные системы.



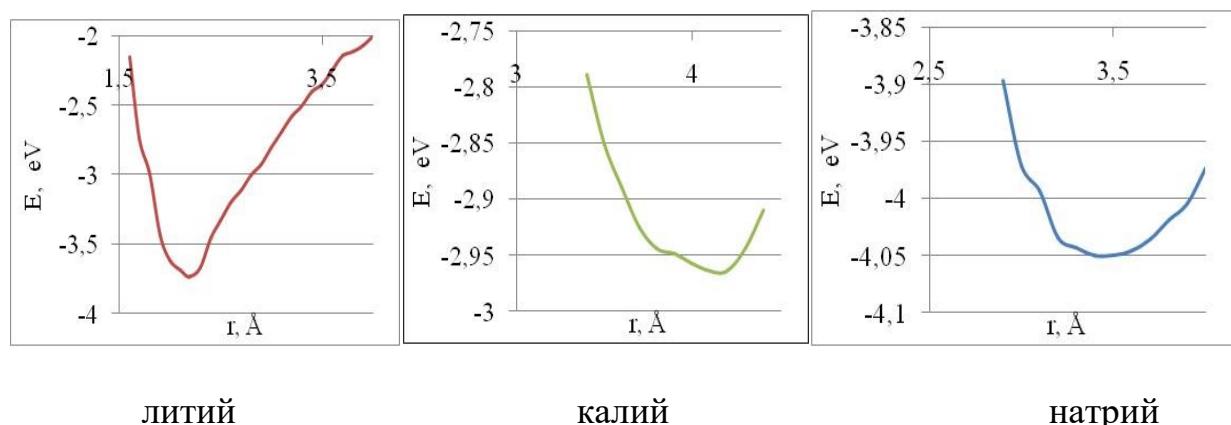
**Рис. 5.1.2.** Энергетическая кривая взаимодействия УНТ (6,0) с карбоксильной группой, ориентированной к ее поверхности.

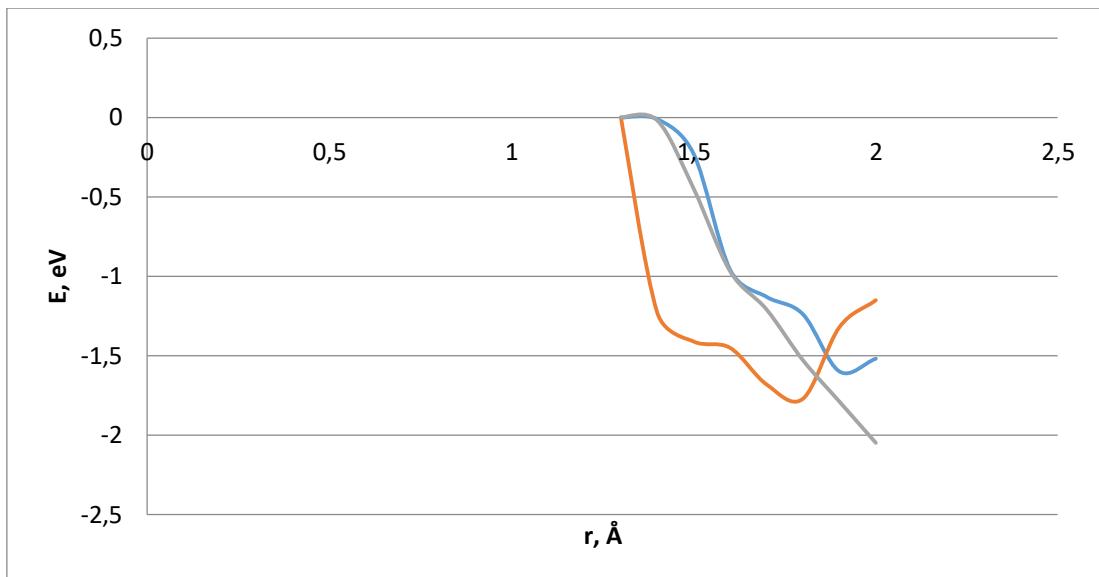
### 5.1.2 Взаимодействие поверхности-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса

В монографии Запороцковой И.В. [4] представлены исследования поверхности активности однослойной немодифицированной УНТ в отношении атомов щелочных металлов - лития и калия. Оказалось, что при взаимодействии между ними образуется достаточно сильная связь на расстоянии в среднем 1,6 Å. То есть при использовании такой нанотрубки в качестве элемента сенсорной системы, чувствительной к наличию металлических атомов, для обеспечения работы такого сенсора необходимо создание условий для того, чтобы разорвать возникшие связи между атомами металлов и поверхностью УНТ. Такой сенсор требует дополнительного времени восстановления его работоспособности. В противном случае его работа прекратится после первого же контакта с атомами, требующими инициализации. Возможно, что эта проблема может быть решена при использовании поверхностной функционализации нанотрубки.

Для ответа на этот вопрос, нами был изучен механизм взаимодействия лития, натрия, калия с атомами водорода и кислорода карбоксильной группы, модифицирующей поверхность однослойной УНТ (6, 0) [253]. Моделирование процесса выполнялось следующим образом: атом металла приближался к атому О или Н группы с шагом 0,1 Å, на каждом шаге определялась энергия системы. На основании этих данных были построены энергетические кривые, приведенные на рис. 5.1.3, анализируя которые мы смогли определить расстояния и энергии возникающих взаимодействий (табл. 5.1.1) и понять, что атомы и поверхностно-модифицированная УНТ взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот обнаруженный факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе поверхностно-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в то время как наличие химической связи (если бы таковая обнаружилась) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации. Увеличение числа носителей в системе происходит за счет переноса электронной плотности при взаимодействии от атомов щелочных металлов к зондовой системе.

Таким образом, основным механизмом в рассмотренном случае является механизм взаимодействия краевых атомов карбоксильной группы, поверхностно-модифицирующей УНТ, с выбранным атомом металла.





б)

**Рис. 5.1.3.** Энергетические кривые взаимодействия поверхностно-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами Na, K, Li: а) через атомом Н группы; б) через атомом кислорода группы.

**Таблица 5.1.1.** Некоторые характеристики взаимодействия металлических атомов с поверхностно-модифицированной УНТ (6, 0):  $r_{\text{вз}}$  - расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О или Н функциональной группы,  $E_{\text{вз}}$  –энергия взаимодействия,  $Q_{\text{ме}}$  - заряд на атоме металла.

Межатомная связь	$r_{\text{вз}}$ , Å	$E_{\text{вз}}$ , эВ	$Q_{\text{ме}}$
Na - O	2,7	-3,94	+0,9
Na - H	3,4	-4,05	+0,9
K - O	3,2	-3,89	+0,9
K - H	4,1	-2,97	+0,9
Li - O	2,0	-4,57	+0,7
Li - H	2,2	-3,74	+0,7

Используя значения основных параметров взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью и границей УНТ, можно выполнить сравнение сорбционной активности созданных модифицированных структур в отношении атомов щелочных металлов (см. таблицу 5.1.2). Анализ результатов показывает, что в среднем оба способа модифицирования приводят к достаточно эффективному взаимодействию сенсорной наносистемы с выбранными атомами щелочных металлов, энергии взаимодействия порядка 2 – 4 эВ. Во всех случаях осуществляется вандерваальсовое взаимодействия с переносом электронной плотности от атомов металла на атомы поверхностно-модифицированных систем.

**Таблица 5.1.2.** Характеристики присоединения атомов металлов к гранично-и поверхностно-модифицированной Группой СООН УНТ (6, 0):  $r_{B3}$  – расстояние взаимодействия между металлом и атомом О (или Н) группы,  $E_{B3}$  – энергия взаимодействия,  $Q_{Me}$  – заряд на атоме металла.

Межатомная связь	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	$Q_{Me}$	$r_{B3}$ , Å	$E_{B3}$ , эВ	$Q_{Me}$
	Гранично-модифицированная система			Поверхностно-модифицированная система		
Na - O	2,2	-3,21	+0,7	2,7	-3,94	+0,9
Na - H	1,8	-1,77	+0,7	3,4	-4,05	+0,9
K - O	2,5	-4,30	+0,4	3,2	-3,15	+0,9
K - H	1,8	-1,04	+0,4	4,1	-2,97	+0,9
Li - O	2,0	-4,39	+0,9	1,9	-4,00	+0,7
Li - H	1,9	-4,62	+0,9	2,2	-3,74	+0,7

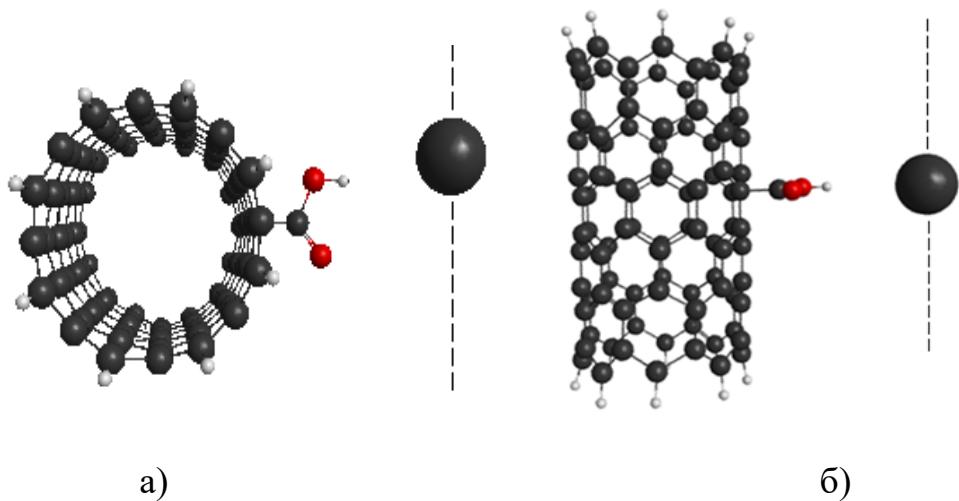
### 5.1.3 Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной карбоксилированной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса

Для выяснения влияния поверхностного модифицирования группой COOH на сенсорную активность (чувствительность) УНТ был смоделирован процесс сканирования некоторой воображаемой поверхности, содержащей атомы лития, натрия или калия. Рассмотрены два возможных варианта сканирования: 1-ый путь - когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы, последовательно перемещаясь от атома H к атому O группы (рис. 5.1.4, а); 2-ой путь - когда атом металла движется вдоль прямой, параллельной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы COOH, одновременно минуя атомы H и O группы (рис. 5.1.4, б). В этом варианте рассмотрено движение атома металла вдоль прямой, проходящей через: атом кислорода (обозначим этот путь 2-I) и атом водорода (обозначим этот путь 2-II).

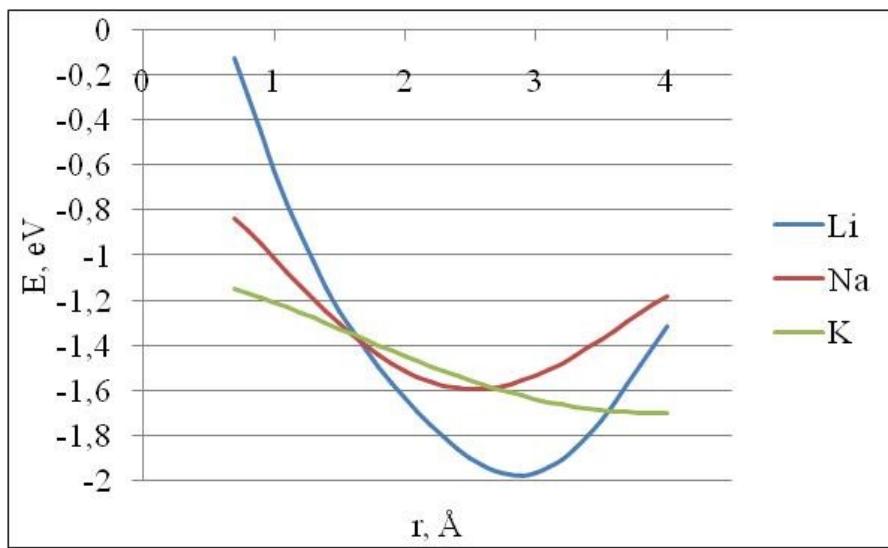
Процессы моделировались пошаговым приближением с шагом 0,1 Å атома металла к модифицирующей поверхности УНТ (6, 0) группе вдоль прямой, соответствующей пути 1 или пути 2 перемещения атома, и проходящей на расстоянии от граничных атомов карбоксильной группы, определенном в п. 5.2 для каждого металла. В результате были построены энергетические кривые, соответствующие описанным вариантам (путям) сканирования. Причем для пути 1 смоделированы процессы перемещения атома металла в двух направлениях - по пути от атома H к атому O карбоксильной группы (обозначим этот путь 1-H-O) (рис. 5.1.5) и по пути от атома O к атому H (обозначим этот путь 1-O-H) (рис. 5.1.6). Расстояние, на котором двигался атом того или иного металла вдоль прямой, выбиралось путем усреднения полученных в п. 5.1.2 расстояний взаимодействия металлического атома с атомами водорода и кислорода функциональной

карбоксильной группы. Так, для атома К оно составило 3,7 Å, для атома Na - 3,05 Å, для атома Li - 2,05 Å.

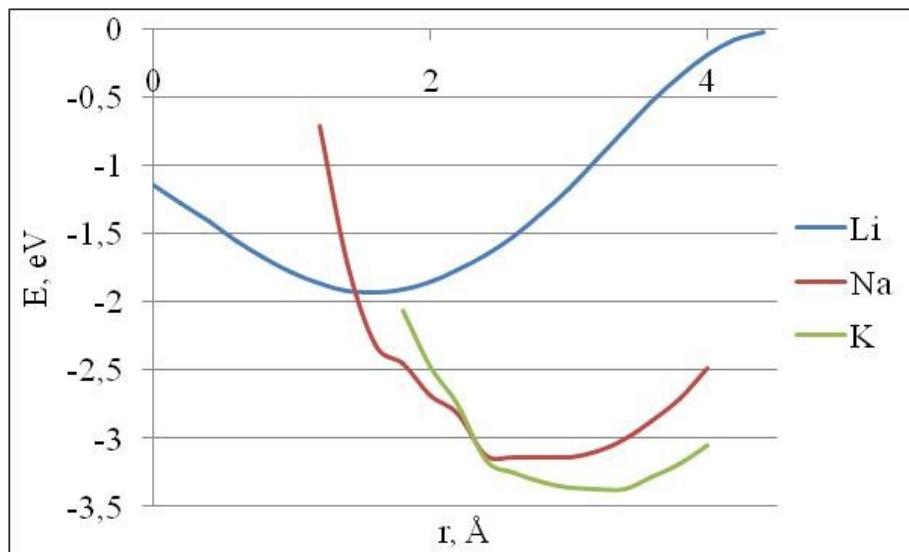
Анализ энергетических кривых установил, что поверхностно-модифицированная нанотрубка чувствительна к выбранным металлам: минимум на кривых иллюстрирует взаимодействие атома с системой «УНТ + COOH». Для пути перемещения 1 этот минимум находится примерно посередине между атомами H и O карбоксильной группы, то есть сенсорное взаимодействие обеспечивается всей поверхностно-модифицированной системой. Установленные энергии сенсорного взаимодействия представлены в таблице 5.1.3.



**Рис. 5.1.4.** Кластерная модель процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей атом Li (изображен шаром большего размера): а) путь 1 перемещения атома металла, б) путь 2 перемещения атома металла; пунктирной линией показан путь перемещения атома лития относительно нанотрубки с поверхностно-модифицирующей карбоксильной группой; шары серого цвета – атомы углерода, красного цвета – атомы кислорода, белого цвета – атомы водорода.



**Рис. 5.1.5.** Энергетические кривые сенсорного взаимодействия поверхности-модифицированной системой «УНТ + СООН» с атомами металлов, полученные путем моделирования при движении атомов лития, натрия, калия по пути 1-Н-О; точка 0 Å соответствует точке под атомом кислорода модифицирующей карбоксильной группы.



**Рис. 5.1.6.** Энергетические кривые сенсорного взаимодействия поверхности-модифицированной системой «УНТ + СООН» с атомами металлов, полученные путем моделирования при движении атомов лития, натрия, калия по пути 1-О-Н; точка 0 Å соответствует точке под атомом водорода модифицирующей карбоксильной группы.

**Таблица 5.1.3.** Основные характеристики сенсорного взаимодействия атомов калия, лития, натрия с поверхностно-карбоксилированной углеродной нанотрубкой (6, 0), полученные при сканировании поверхности, содержащей эти атомы, по пути 1 - когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки, и проходит мимо функциональной группы последовательно от атома О в направлении атома Н группы (путь 1-Н-О) или от атома Н в направлении атома О (путь 1-О-Н):  $r_{c-v3}$  - расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-v3}$  - энергия сенсорного взаимодействия.

Атом металла	$r_{c-v3}$ , Å	$E_{c-v3}$ , эВ
путь 1-Н-О		
Na	2,4	-1,61
K	3,5	-1,69
Li	2,8	-1,95
путь 1-О-Н		
Na	2,3	-3,22
K	3,2	-3,45
Li	1,9	-1,99

Для движения атомов металлов по пути 2, когда атом металла движется вдоль прямой, параллельной продольной оси нанотрубки, проходя группу COOH, одновременно минуя атомы Н и О группы, прямая, вдоль которой осуществлялось перемещение, располагалась либо на расстоянии, соответствующем расстоянию взаимодействия атома металла с атомом водорода карбоксильной группы, либо на расстоянии, соответствующем

расстоянию взаимодействия атома металла с атомом кислорода группы. Так, для атомов лития, натрия, калия эти расстояния составили: 1,9 Å (Li); 2,7 Å (Na) и 3,2 Å (K) для проведения сканирования относительно О (путь 2-I), и 2,2 Å (Li), 3,4 Å (Na) и 4,1 Å (K) для проведения сканирования относительно Н (путь 2-II), соответственно. Выполненные расчеты установили, что сенсорное взаимодействие обнаруживается в момент, когда атом металла находится напротив атома кислорода для пути 2-I или водорода для пути 2-II, при этом энергии сенсорного взаимодействия практически равны энергиям взаимодействия, определенным при моделировании процесса взаимодействия с выбранными атомами металла (см. п. 5.1.2).

Таким образом, углеродная нанотрубка, поверхность которой модифицирована карбоксильной COOH группой, обладает сенсорной активностью к атомам щелочных металлов, что может быть измерено путем определения потенциала в сенсорной системе.

Далее было выполнено сравнение величин сенсорного взаимодействия гранично- и поверхностно-карбоксилированных углеродных нанотрубок (6,0) с атомами калия, лития и натрия, результаты которого представлены в таблице 5.1.4, причем для анализа выбраны результаты, полученные при сканировании по пути 1-O-H, то есть когда атом металла движется вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки и проходит мимо функциональной группы последовательно от атома О в направлении атома Н группы, см. рис. 5.1.4, а. Анализ показал, что поверхностно-модифицированная система обладает большей сенсорной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов (величины энергий сенсорного взаимодействия выше по абсолютному значению). Однако подобную систему невозможно использовать в виде остряя атомно-силового микроскопа, который может быть легко адаптирован под сенсорную зондовую систему. Поэтому граничная модификация углеродных нанотрубок может быть более востребована при создании высокоточных сенсорных

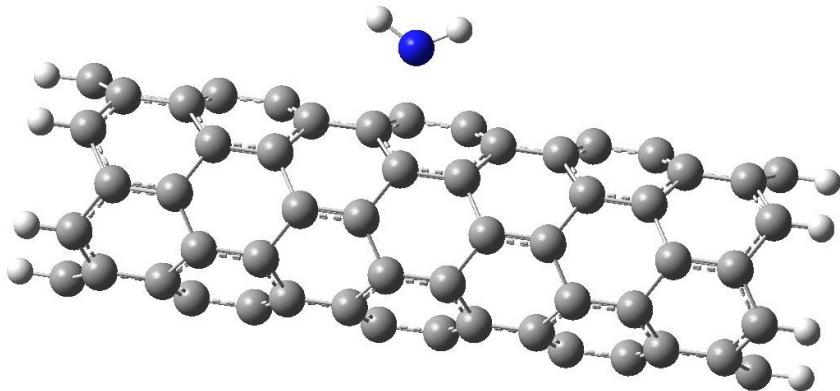
устройств. Поверхностно-модифицированные нанотубулярные системы могут быть применены при создании сенсоров в виде активных пластин, поверхность которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей.

## **5.2 Поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой NH<sub>2</sub>**

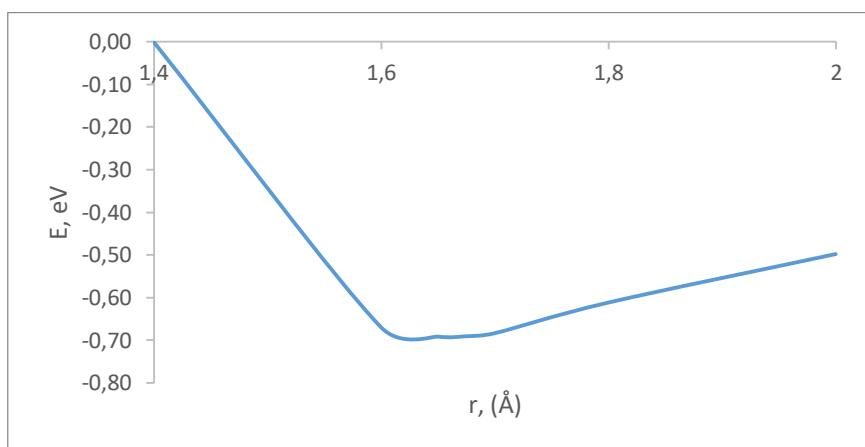
### **5.2.1 Механизм поверхностного модифицирования УНТ аминогруппой**

Для изучения процесса поверхностного модифицирования однослойной УНТ группой NH<sub>2</sub> рассмотрена модель молекулярного кластера нанотрубки типа (6, 0) [254-256]. Аминогруппа присоединялась к атому углерода поверхности, расположенному примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых атомов. На рис. 5.2.1 представлена модель такой системы. Механизм присоединения группы NH<sub>2</sub> к выбранному атому моделировался так же, как и в п. 5.1.1. Расчеты в рамках DFT привели к построению энергетической кривой взаимодействия (рис. 5.4.2), откуда было определено, что энергия взаимодействия УНТ с аминогруппой составляет 0,69 эВ. Это говорит об образовании связи между нанотрубкой и NH<sub>2</sub> на расстоянии 1,65 Å и указывает на возможность поверхностной модификации УНТ аминной группой. Заряд на атоме азота группы q<sub>N</sub> = +0,4; на атомах водорода q<sub>H</sub> = -0,2. То есть реализуется механизм действия сенсора, когда в полученной наносистеме, выступающей в качестве датчика сенсорного устройства, появляется дополнительный носитель заряда, обеспечивающий возникновение проводимости в системе.

Одноэлектронный спектр поверхностно-модифицированной УНТ "нанотрубка – NH<sub>2</sub>" продемонстрировал, что система - полупроводник с  $\Delta E_g = 1,1$  эВ.



**Рис. 5.2.1.** Кластерная модель УНТ с поверхностной модификацией аминогруппой.



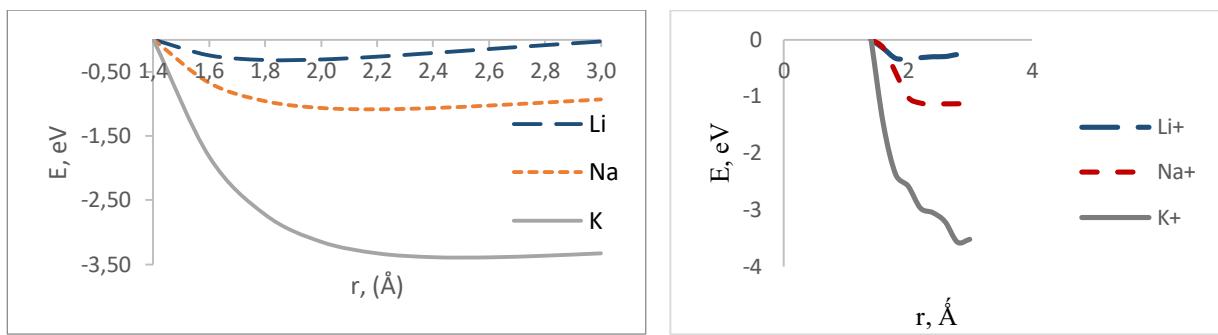
**Рис. 5.2.2.** Энергетическая кривая взаимодействия УНТ и аминной группы.

### 5.2.2 Взаимодействие системы «УНТ + NH<sub>2</sub>» с щелочными металлами: механизм процесса

Далее был изучен механизм взаимодействия атомов и ионов лития, натрия, калия с поверхностно-модифицированной аминной группой УНТ путем моделирования приближения выбранных атомов (ионов) (Me) к атому Н группы. В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности, отражающие потенциальную энергию комплекса «УНТ+NH<sub>2</sub> – Me» (рис. 5.2.3). Анализ результатов обнаружил безбарьерный характер

присоединения выбранных металлов к атому водорода группы. Кроме того, ввиду достаточно большого расстояния (порядка 2,2 Å), при котором атомы аминогруппы и атомы выбранных щелочных металлов взаимодействуют (минимум на энергетической кривой), можно утверждать, что это взаимодействие – слабое ван-дер-ваальсовое. Это обеспечивает возможность многократного использования полученного сенсора без его разрушения или дополнительного воздействия на систему, которые бы требовались для того, чтобы разрушить возникшую химическую связь между зондом и атомами щелочных металлов, которые были выбраны нами для идентификации. Такое воздействие, обеспечивая десорбцию атома или иона, требует некоторого времени восстановления работоспособности датчика, которое может быть довольно большим. Таким воздействием может служить ультрафиолетовое облучение [257] или нагрев датчика [258]. В нашем же случае отсутствие химической связи между щелочным металлом и зондовой системой обеспечивает бесперебойную работу датчика без его восстановления. Смоделированный сенсор сможет зарегистрировать изменение величины барьера Шоттки между электродами сенсорного устройства и системой «УНТ – NH<sub>2</sub>». В таблице 5.2.1 приведены результаты расчетов взаимодействия выбранных атомов с поверхностно-модифицированной УНТ.

Анализ зарядов на атомах комплекса обнаружил, что электронная плотность переносится от атомов щелочных металлов к углеродной нанотрубке, поверхностно-модифицированной аминогруппой. Такой перенос обеспечивает изменение электрических свойств комплекса за счет увеличения числа носителей в нем. При этом ширина запрещенной щели полученного комплекса «УНТ+NH<sub>2</sub> + атом/ион металла» уменьшается за счет появления уровней в запрещенной зоне, характерной для сенсорной наносистемы до взаимодействия с металлами, вклад в которые дают атомные орбитали калия, и становится равной 0,5 эВ.



а)

б)

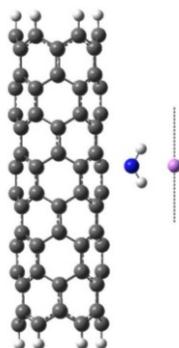
**Рис. 5.2.3.** Энергетические кривые взаимодействия поверхностью-модифицированной аминной группой УНТ: а) с атомами металлов, б) с ионами металлов.

**Таблица 5.2.1.** Основные характеристики присоединения атомов и ионов лития, натрия, калия к атому Н аминной группы, поверхностью-модифицирующей УНТ:  $r_{\text{вз}}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{\text{вз}}$  – соответствующая энергия взаимодействия.

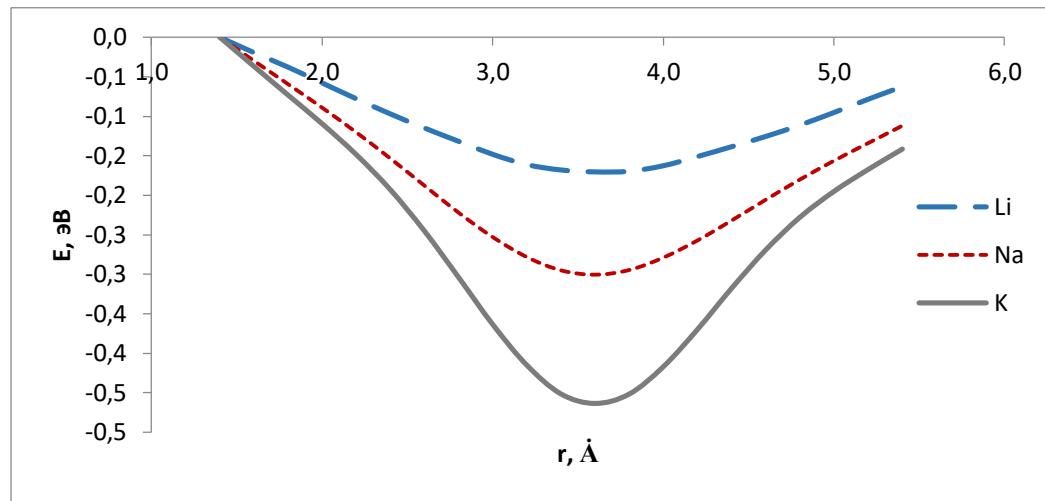
Межатомная связь	$r_{\text{вз}}$ , Å	$E_{\text{вз}}$ , эВ	Заряд на атомах металлов
Li - H	1,8	-0,32	+0,40
Li <sup>+</sup> - H	1,8	-0,33	+0,66
Na - H	2,2	-0,41	+0,52
Na <sup>+</sup> - H	2,2	-1,12	+0,79
K - H	2,6	-0,66	+0,73
K <sup>+</sup> - H	2,8	-3,57	+0,91

### 5.2.3 Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса

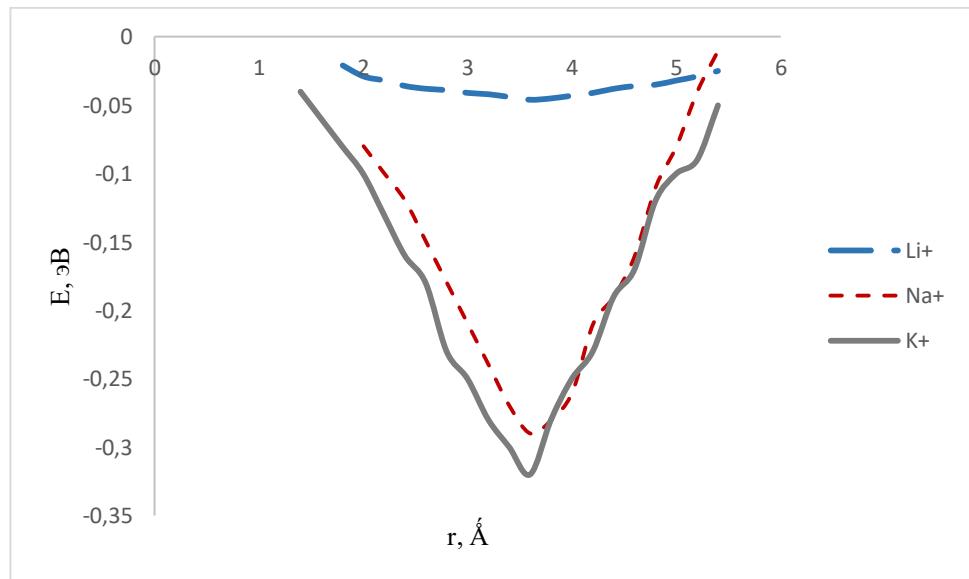
Для выяснения влияния поверхностного модифицирования группой  $\text{NH}_2$  на сенсорную активность (чувствительность) УНТ был смоделирован процесс сканирования некоторой воображаемой поверхности, содержащей атомы лития, натрия или калия, пошаговым приближением частицы металла к функциональной группе на поверхности нанотрубки вдоль прямой, параллельной ее поверхности (рис. 5.2.4), на расстоянии взаимодействия каждого выбранного атома или иона с атомами водорода аминогруппы (табл. 5.2.1). Анализ построенных энергетических кривых (рис. 5.2.5) определил факт сенсорной активности поверхностно-модифицированной нанотрубки в отношении выбранных металлов: на кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий о наличии взаимодействия элемента с системой «УНТ +  $\text{NH}_2$ ». В таблице 5.2.2 - результаты расчетов характеристик сенсорного взаимодействия. Минимумы энергий находятся посередине между атомами водорода группы. Это доказывает, что сенсорная чувствительность датчика на основе поверхностно-модифицированной углеродной нанотрубкой обеспечивается всей системой с функциональной аминогруппой.



**Рис. 5.2.4.** Модель сканирования участка воображаемой поверхности, содержащей атом металла (шар розового цвета большего размера), поверхностно-модифицированной УНТ (6, 0); линией показан путь атома относительно нанотрубной поверхности-модифицированной системы.



a)



б)

**Рис. 5.2.5.** Энергетические кривые процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей металлические частицы, поверхностью-модифицированной системой «УНТ + NH<sub>2</sub>»: а) для атомов металлов, б) для ионов металлов; точка «1 Å» находится около атома водорода аминогруппы, к которому осуществляется движение атома металла.

**Таблица 5.2.2.** Энергии сенсорного взаимодействия поверхностно-модифицированной аминогруппой нанотубулярной системы с Li, Na, K.

Межатомные связи	$E_{c-vz}$ , эВ
K - H	-0,46
$K^+$ - H	-0,32
Na - H	-0,30
$Na^+$ - H	-0,28
Li - H	-0,17
$Li^+$ - H	-0,05

Итак, УНТ, поверхность которых модифицирована аминогруппой, обладают сенсорной активностью по отношению к щелочным металлам и могут быть использованы для создания высокочувствительных сенсоров. Результаты моделирования доказали возможность многократного использования полученной системы «УНТ + аминогруппа» в качестве зондов для определенного набора элементов. Наличие взаимодействия можно зафиксировать путем измерения потенциала в сенсорной системе, основанной на модифицированной функциональной группой нанотрубке. Это изменение потенциала обусловлено появлением дополнительных носителей заряда в системе при ее взаимодействии с атомами металла и соответствующим изменение ее электронных свойств. Полученное таким образом сенсорное устройство будет иметь особую селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на присутствие щелочных металлов. Поверхностно-модифицированные нанотубулярные системы могут быть применены при создании сенсоров в виде активных пластин, поверхность которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным

откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей. Сенсоры, создаваемые по предложенному механизму, будут способны обнаруживать сверхмалые количества вещества, вплоть до присутствия атомов, что открывает широкий спектр возможностей их применения в биологии, химии, медицине и т.д.

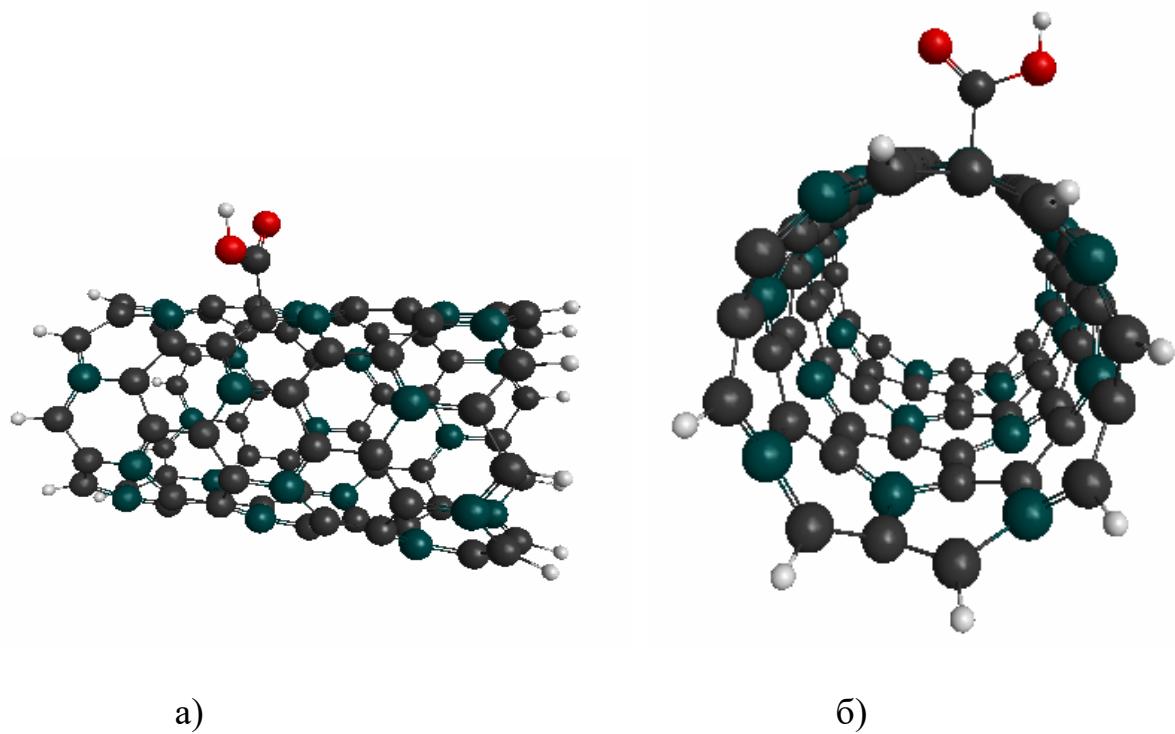
### **5.3 О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотруб**

В настоящее время внимание исследователей обращено к наноструктурам, получаемым путем замещения атомов углерода на другие элементы. Среди них особенно привлекательными выглядят углеродные нанотрубки, в которых часть атомов С поверхности замещены на атомы бора. Такие так называемые бороуглеродные нанотрубки (БУНТ) были получены в 2004 году путем замещения атомов углерода на атомы бора в потоке газа  $BCl_3$  [259]. Такие модифицированные бором нанотрубки являются стабильными полупроводниками и проявляют лучшие сорбционные свойства по сравнению с углеродными [260], что делает их перспективными для использования в качестве сенсоров.

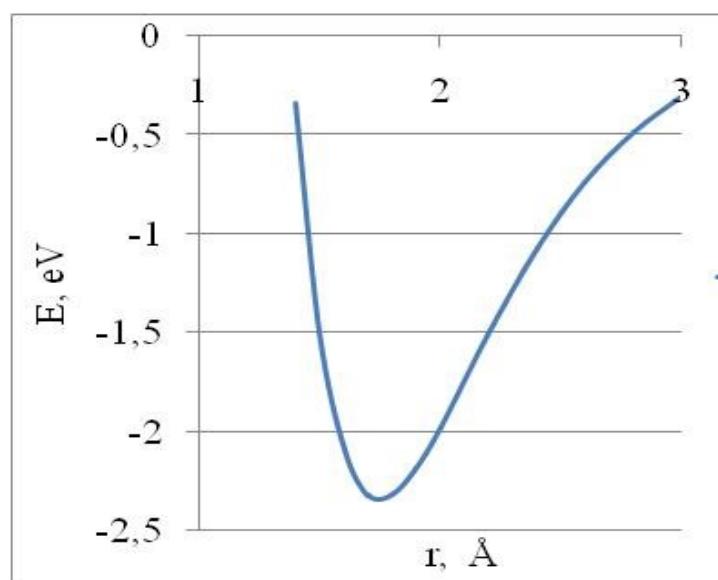
Нами изучена возможность создания наноразмерных высокочувствительных сенсоров на основе поверхностно карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок и проанализированы процессы взаимодействия их с некоторыми атомами щелочных металлов (литий, калий, натрий) [261-263]. Моделирование процессов присоединения функциональной группы к нанотрубке и взаимодействие наносистемы с атомами металлов проводилось в рамках модели молекулярного кластера с использованием расчетного метода DFT.

### **5.3.1 Поверхностное модифицирование бороуглеродных нанотрубок карбоксильной группой: механизм процесса**

Для описания механизма поверхностной модификации нанотрубки карбоксильной группой  $-\text{COOH}$  рассмотрен фрагмент бороуглеродной ВС3 нанотрубки типа (6, 0) в рамках модели молекулярного кластера. Кластер содержал пять слоев бороуглеродных гексагонов, а границы его насыщались псевдоатомами. Карбоксильная группа присоединялась к атому углерода, находящемуся примерно посередине кластера для исключения влияния краевых эффектов. Процесс присоединения функциональной группы  $-\text{COOH}$  к бороуглеродной нанотрубке моделировался пошаговым приближением группы (с шагом 0,1 Å) к поверхности БУНТ вдоль перпендикуляра к оси, проходящей через выбранный поверхностный атом углерода. На рисунке 5.3.1 показана модель поверхности-карбоксилированной бороуглеродной ВС3 нанотрубки (6, 0). В результате построена энергетическая кривая взаимодействия БУНТ с карбоксильной группой  $-\text{COOH}$  (рис. 5.3.2), анализ которой показал, что величина энергии взаимодействия между нанотрубкой и модифицирующей группой составляет 2,37 эВ. Данное значение соответствует химической связи между нанотрубкой и функциональной группой на расстоянии 1,8 Å.



**Рис. 5.3.1.** Кластерная модель BC3 нанотрубки (6, 0) с поверхностной модификацией карбоксильной группой: а) горизонтальный вид, б) фронтальный вид.



**Рис. 5.3.2.** Энергетическая кривая взаимодействия BC3 нанотрубки с карбоксильной группой.

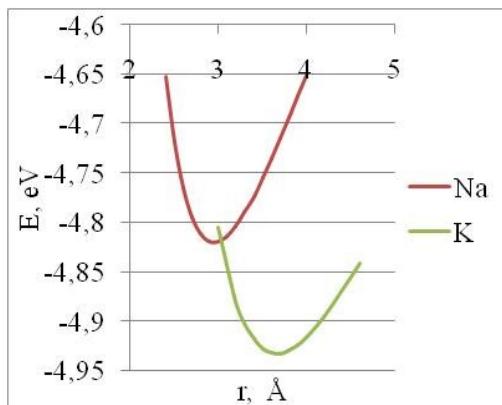
### **5.3.2 Взаимодействия поверхностно-модифицированной карбоксильной группой ВС3 с атомами щелочных металлов: механизм процесса**

Был изучен механизм взаимодействия лития, натрия, калия с атомами водорода и кислорода карбоксильной группы, модифицирующей поверхность однослойной ВС3 нанотрубки [262,263]. Моделирование процесса выполнялось следующим образом: атом металла приближался к атому О или Н группы с шагом 0,1 Å, на каждом шаге определялась энергия системы. На основании этих данных были построены энергетические кривые, приведенные на рис. 5.3.3, анализируя которые мы смогли определить расстояния и энергии возникающих взаимодействий (табл. 5.3.1) и понять, что атомы и поверхностно-модифицированная УНТ взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. При этом атомы металлов присоединяются к функциональной группе безбарьерно. Этот обнаруженный факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе поверхностно-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в то время как наличие химической связи (если бы таковая обнаружилась) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации. Увеличение числа носителей в системе происходит за счет переноса электронной плотности при взаимодействии от атомов щелочных металлов к зондовой системе. Изменения высоты барьера Шоттки между зондовым комплексом и электродами можно фиксировать на протяжении всего измерения.

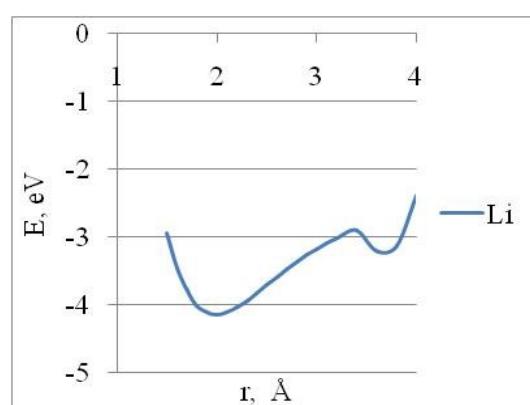
Таким образом, основным механизмом в рассмотренном случае является механизм взаимодействия краевых атомов карбоксильной группы, поверхностно-модифицирующей УНТ, с выбранным атомом металла.

**Таблица 5.3.1.** Характеристики процесса взаимодействия атомов Li, K, Na спроверхностно-карбоксилированной БУНТ:  $r_{вз}$  - расстояние взаимодействия,  $E_{вз}$  - энергия взаимодействия.

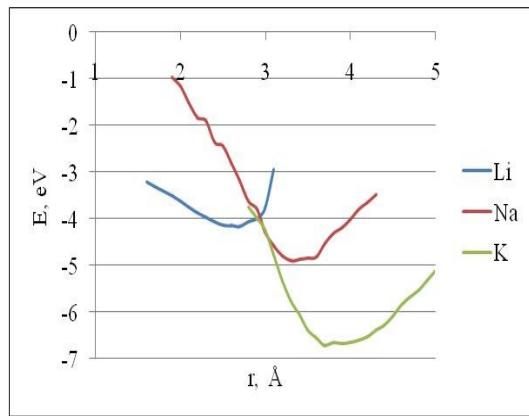
Связь	$r_{вз}, \text{ \AA}$	$E_{вз}, \text{ эВ}$	Заряд на атомах металла
Na - O	3,0	-4,82	+0.9
Na - H	3,3	-4,90	+0.9
K - O	3,7	-4,93	+0.9
K - H	3,7	-6,72	+0.9
Li - O	2,0	-4,14	+0.6
Li - H	2,7	-4,17	+0.7



а)



б)



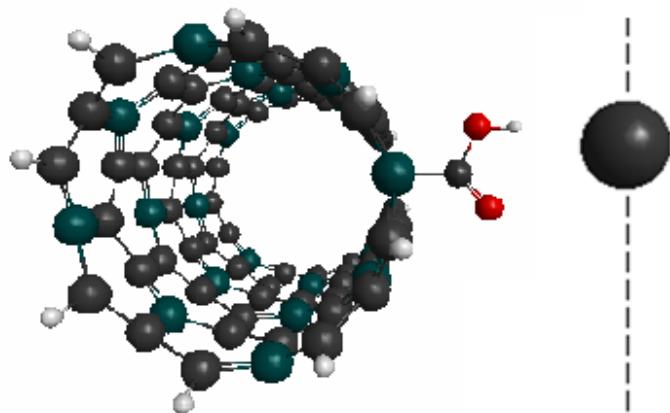
в)

**Рис. 5.3.3.** Энергетические кривые процессов взаимодействия между поверхностью-модифицированной карбоксильной группой ВС3 нанотрубкой и атомами металлов: а), б) атомы металлов приближаются к атому О системы; в) атом металла приближается к атому Н системы.

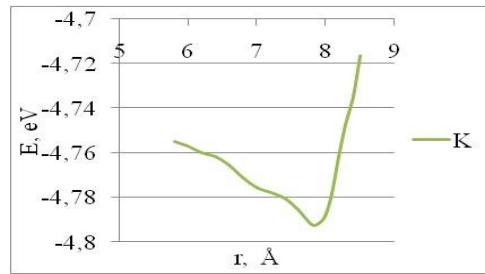
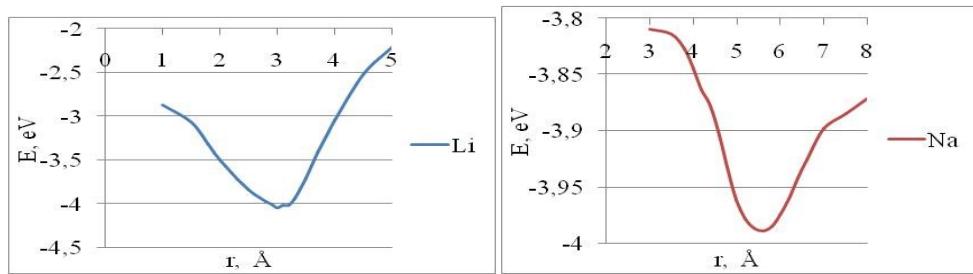
### 5.3.3 Сенсорная чувствительность ВС3 нанотрубки, поверхностью-модифицированной карбоксильной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса

Было проведено моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы Li, K, Na, поверхностью-карбоксилированной бороуглеродной ВС3 нанотрубкой и определена ее чувствительность по отношению к выбранным атомам. Процесс моделировался пошаговым движением атома металла параллельно оси нанотрубки вдоль ее поверхности по направлению к карбоксильной группе (рис. 5.3.4). Моделировались два варианта движения: 1 - когда атом последовательно проходил мимо атома Н, а потом О, ориентируясь на атом кислорода группы -СООН (назовем это путем Н - О); 2 - когда атом металла последовательно проходил мимо атома О, а потом Н, ориентируясь на атом водорода группы -СООН (назовем это путем О - Н). Расстояние, на котором проходила прямая движения каждого из выбранных атомов металла, соответствовала усредненному расстоянию взаимодействия атомов с

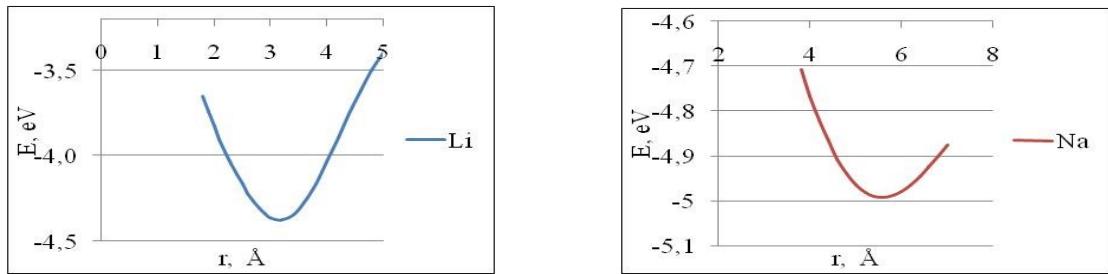
атомами водорода и кислорода карбоксильной группы, определенных в п. 5.7.2. Так, для атома лития это расстояние составляло 2,35 Å, для атома калия – 3,7 Å, для атома натрия – 3,15 Å. Анализ построенных в результате выполненных расчетов профилей поверхности потенциальной энергии (рис. 5.3.5) показал, что модифицированная нанотрубка чувствительна по отношению к выбранным атомам металла, о чем свидетельствует минимум на кривых, соответствующий возникающему сенсорному взаимодействию между ними. В таблице 5.3.2 – некоторые характеристики сенсорного взаимодействия между поверхностно-модифицированной карбоксильной группой ВС3 нанотрубкой и атомами щелочных металлов для двух описанных путей сканирования, ориентированных на атомы Н или О группы. Сравнение энергий взаимодействия показало, что наибольший отклик происходит при движении металла от Н к О, то есть атом кислорода группы – COOH оказывает большее влияние на чувствительность поверхностно-карбоксилированной бороуглеродной нанотрубки в отношении атомов лития, калия и натрия.



**Рис. 5.3.4.** Модель сканирования произвольной поверхности, содержащей атом лития (большая темная сфера), поверхностно-модифицированной бороуглеродной нанотрубкой; пунктиром отмечена траектория движения атома лития относительно карбоксилированной нанотрубки.



a)



б)

**Рис. 5.3.5.** Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов металлов и поверхностно-модифицированной бороуглеродной нанотрубуллярной системы: а - начало отсчета соответствует положению атома О (движение атома металла по так называемому пути Н - О); б - начало отсчета соответствует положению атома Н (движение атома металла по так называемому пути О - Н).

**Таблица 5.3.2.** Основные характеристики сенсорного взаимодействия между атомами металлов лития, натрия, калия и поверхностно-модифицированной группой -СООН бороуглеродной нанотрубкой (6, 0) при движении Li, Na и K в направлении атома кислорода (путь H - O) и в направлении атома водорода (путь O - H):  $r_{c-B3}$  - расстояние сенсорного взаимодействия,  $E_{c-B3}$  - энергия сенсорного взаимодействия.

Атом металла	$r_{c-B3}$ , Å	$E_{c-B3}$ , эВ
Движение по пути от атома H к атому O (путь O - H)		
Na	3,2	-4,99
K	4,1	-5,10
Li	2,0	-4,37
Движение по пути от атома O к атому H (путь H - O)		
Na	3,6	-3,99
K	4,5	-4,79
Li	2,3	-4,05

Итак, выполненные исследования показали, что модификация поверхности ВС3 нанотрубок группой COOH приводит к увеличению сорбционной активности БУНТ, которые могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств многократного использования для идентификации определенного набора элементов, в том числе, щелочных металлов. При взаимодействии датчика с металлов электронная плотность смещается к карбоксилированной нанотубулярной системе. Как следствие, число носителей заряда в модифицированной нанотубулярной системе возрастает, что приводит к изменению ее электронных (проводящих) свойств. Рассматриваемое сенсорное устройство будет иметь особую

селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на присутствие щелочных металлов.

## 5.4 О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-модифицированных боронитридных нанотрубок

Как известно, все боронитридные BN нанотрубы являются диэлектриками с запрещенной зоной порядка 4,8 эВ [4]. Единообразие электронных свойств BN нанотрубок является ключевым преимуществом их применения в нанотехнологиях. Однако широкая запрещенная зона и химическая инертность накладывает ограничение на широкое применение боронитридных тубуленов. В связи с этим модификация BN-нанотрубок функциональными группами, которые могут быть присоединены к их внешней поверхности или располагаться на открытой границе BN трубы (см. Главу 4), может привести к изменению некоторых, в том числе, сорбционных свойств нанотубулярной структуры. Теоретически, Wu в работе [264] исследовал функционализацию BN нанотрубок аминогруппой  $\text{NH}_2$  и другими аминокислотами и обнаружил, что  $\text{NH}_2$  может активно адсорбироваться на стенках боронитридных тубуленов. В ряде других работ изучались возможности модификации боронитридных нанотрубок другими функциональными группами и активными веществами, например, водородом [265], фтором [266], литием [267] и дихлоркарбеном  $\text{CCl}_2$  [268].

Нами выполнены теоретические исследования модификации однослойных боронитридных нанотруб (БННТ) типа (10, 0) аминогруппой ( $\text{NH}_2$ ), цианогруппой (CN), карбоксильной группой (COOH), гидроксильной группой (OH) и группой ацилхлоридов (COCl). Модели таких поверхностно-модифицированных систем приведены на рис. 5.4.1. Теоретические расчеты

выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием модели молекулярного кластера [269].

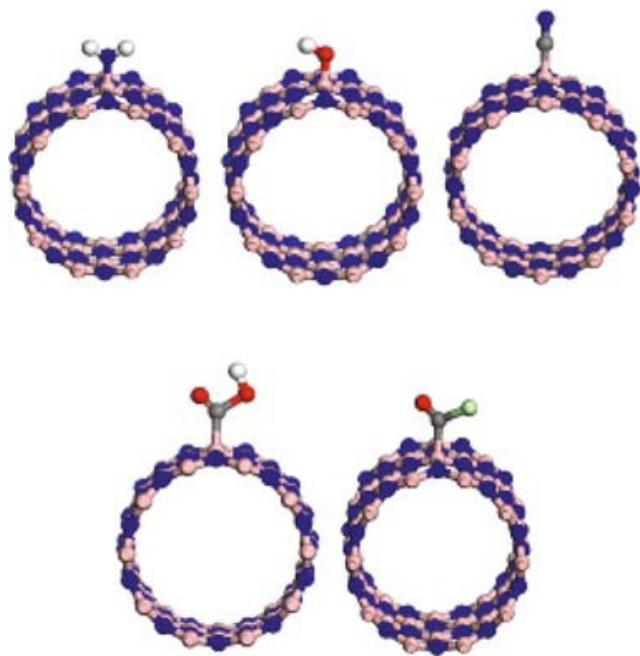
Исследованы варианты присоединения выбранных функциональных групп к атомам бора и азота поверхности нанотрубки, а также способ присоединения групп к середине связи В - N. Атомы В и N, к которым присоединялись группы, располагались в середине кластера, что позволяло избежать влияния краевых эффектов. Также исследованы все возможные активные центры выбранных функциональных групп. Так, для радикала -COCl рассмотрены три варианта присоединения к нанотрубке, используя следующие активные центры группы: атом углерода группы, атом кислорода группы и атом хлора группы. Результаты расчетов показали, что для -COCl предпочтительным является вариант ориентации, когда группа присоединяется к атому В или N поверхности нанотрубки, используя активный центр - атом углерода радикала. Вероятно, это связано с тем, что заряды группы COCl в основном локализованы на атоме С.

Обнаружено, что практически для всех выбранных функциональных групп более предпочтительным с энергетической точки зрения является присоединение к атому бора поверхности боронитридной нанотрубки. Известно, что в БННТ электроны преимущественно локализованы на атомах азота, в то время как атомы бора электронодефицитны [4]. Таким образом, легко понять, что из-за электронодонорных свойств для аминогруппы -NH<sub>2</sub> и гидроксильной группы -OH предпочтительным будет вариант присоединения к атому В поверхности тубулена. Однако, цианогруппа -CN, карбоксильная группа -COOH и группа ацилхлорида -COCl, являясь электроноакцепторными группами, также предпочитают присоединение к атому В. Можно предположить, что это связано с большей разницей в электроотрицательности между бором и парой атомов C-O групп, чем между азотом и этой парой C-O. Следует сказать, что авторами работы [270] обнаружено, что для атома F также подходит вариант присоединения к атому

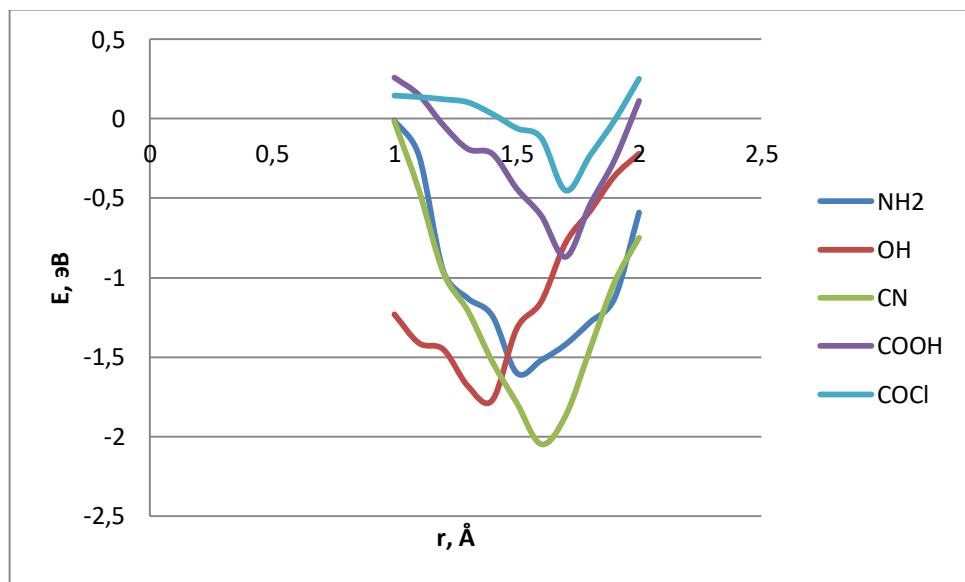
бора БННТ. Такая избирательность может быть объяснена с помощью теории граничных орбиталей: высшая занятая молекулярная орбиталь функциональной группы взаимодействует с нижней вакантной молекулярной орбитальной боронитридной нанотрубки, представленной атомом бора [271].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что для модификации внешней поверхности боронитридного тубулена различными функциональными группами и отдельными атомами предпочтительно их расположение над атомом бора.

Анализ геометрии полученных поверхностно-модифицированных боронитридных нанотрубок показал, что все присоединенных группы вызывают локальные структурные деформации поверхности БННТ, которые связаны с локальной  $sp^3$ -регистризацией атомов бора. Расстояния между поверхностным атомом бора нанотрубки и функциональной группой находятся в диапазоне 1,56 – 1,79 Å, как показано в таблице 5.4.1, что свидетельствует об образовании устойчивых химических связей между радикалом и нанотубуленом. Это доказывает возможность создания сенсоров на основе поверхностно-модифицированных бороуглеродных нанотрубок.



**Рис. 5.4.1.** Структурные модели боронитридного тубулена (10, 0), поверхностью-модифицированного функциональными группами NH<sub>2</sub>, OH, CN, COOH, COCl.



**Рис 5.4.2.** Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия аминогруппы (NH<sub>2</sub>), цианогруппы (CN), карбоксильной группы (COOH), гидроксильной группы (OH) и группой ацилхлоридов (COCl) к атому бора внешней поверхности боронитридной нанотрубки (10, 0).

**Таблица 5.4.1.** Основные характеристики процесса взаимодействия аминогруппы ( $\text{NH}_2$ ), цианогруппы ( $\text{CN}$ ), карбоксильной группы ( $\text{COOH}$ ), гидроксильной группы ( $\text{OH}$ ) и группой ацилхлоридов ( $\text{COCl}$ ) с боронитридной нанотрубкой (10, 0) при присоединении групп к атому бора ее поверхности:  $E_{\text{B}_3}$  - энергия взаимодействия,  $R_{\text{B}_3}$  - расстояние взаимодействия,  $Q_N$  - заряд на атоме азота нанотрубки.

Группа	$E_{\text{B}_3}$ , эВ	$R_{\text{B}_3}$ , Å	$Q_N$
$-\text{NH}_2$	-1,60	1,56	-0,06
$-\text{OH}$	-1,77	1,48	-0,21
$-\text{CN}$	-2,05	1,62	-0,26
$-\text{COOH}$	-0,87	1,76	-0,09
$-\text{COCl}$	-0,45	1,79	-0,18

Анализ результатов (таблица 5.4.1) показал, что наибольшая энергия взаимодействия наблюдается для комплекса «БННТ – группа  $-\text{CN}$ ». Во всех случаях происходит перенос электронной плотности от атомов функциональных групп к боронитридной нанотрубке, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины заряда. Это соответственно увеличивает число носителей в созданной сенсорной системе.

## 5.5 Некоторые выводы

1. Исследован механизм поверхностного модифицирования однослойной углеродной нанотрубки (6, 0) карбоксильной группой -COOH. Выяснено, что подобное модифицирование позволяет создать новую наносистему, которая может быть использована для создания высокочувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы с поверхностной модификацией. Носителем заряда в такой нанотубулярной системе выступает электрон, поставляемый атомом углерода присоединенной карбоксильной группы.

2. Изучение особенностей взаимодействия атомов лития, натрия, калия с краевыми атомами водорода и кислорода карбоксильной группы, поверхностно-модифицирующей однослойную углеродную нанотрубку (6, 0), установило, что атомы функционализирующей группы и выбранные атомы щелочных металлов взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот обнаруженный факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе поверхностно-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования. Перенос электронной плотности от атомов металлов к зондовой системе увеличивает число носителей.

3. Моделирование сканирования воображаемой поверхности с атомами лития, натрия или калия позволило определить активность поверхностно-карбоксилированной УНТ в их отношении. Рассмотрены два варианта пути, вдоль которого производится сканирование, различающиеся направлением движения атома металла относительно модифицирующей поверхность нанотрубки функциональной группы -COOH. Установлено, что в обоих случаях поверхностное модифицирование приводит к чувствительности наносистемы в отношении выбранных металлов, причем, в отличие от случая немодифицированной нанотрубки, сорбционное взаимодействие

поверхностно-модифицированной нанотрубки и выбранных атомов щелочных металлов осуществляется за счет малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе поверхности-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в то время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулена) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

4. Изучен механизм процесса поверхностного модифицирования однослойной УНТ аминогруппой  $\text{NH}_2$ . Показана принципиальная возможность использования такой наносистемы, в качестве элемента сенсорного устройства многократного использования, в том числе, в отношении атомов и ионов щелочных металлов калия, натрия и лития, в котором появляются дополнительные носители заряда за счет переноса электронной плотности от металла к наносистеме «УНТ+  $\text{NH}_2$ », являющейся по типу проводимости полупроводником.

5. Бороуглеродные ВС3 нанотрубки, поверхность которых модифицирована карбоксильной группой, могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств для идентификации определенного набора элементов, в том числе, щелочных металлов, наличие которых устанавливается по изменению потенциала в сенсорной системе. При взаимодействии сенсора с металлом электронная плотность смещается к карбоксилированной нанотубулярной системе и, как следствие, число носителей заряда в модифицированной нанотубулярной системе возрастает, что приводит к изменению ее электронных (проводящих) свойств. Рассматриваемое сенсорное устройство будет иметь особую селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на их присутствие.

6. При изучении механизмов поверхностного модифицирования однослойных боронитридных нанотрубок аминогруппой, цианогруппой,

карбоксильной группой, гидроксильной группой и группой ацилхлоридов были исследованы варианты присоединения выбранных функциональных групп к атомам бора и азота поверхности нанотрубки, а также способ присоединения групп к середине связи В - N. Обнаружено, что практически для всех выбранных функциональных групп более предпочтительным с энергетической точки зрения является присоединение к атому бора поверхности боронитридной нанотрубки. Такая избирательность может быть объяснена с помощью теории граничных орбиталей: высшая занятая молекулярная орбиталь функциональной группы взаимодействует с нижней вакантной молекулярной орбиталью боронитридной нанотрубки, представленной атомом бора. Наилучшей стабильностью, с точки зрения энергии, обладает комплекс «боронитридная нанотрубка – группа CN». Обнаружен перенос электронной плотности от атомов функциональных групп к боронитридной нанотрубке, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины заряда. Это соответственно увеличивает число носителей в созданной сенсорной системе.

7. Поверхностно-модифицированные нанотубулярные системы могут быть применены при создании сенсоров в виде активных пластин, поверхность которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей. Сенсоры, создаваемые по предложенному механизму, будут способны обнаруживать сверхмалые количества вещества, вплоть до присутствия атомов, что открывает широкий спектр возможностей их применения в биологии, химии, медицине и т.д.

## ГЛАВА 6

### ПОВЕРХНОСТНАЯ СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОТНОШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В главе обсуждаются вопросы поверхностной сорбционной активности УНТ в отношении органических соединений - тяжелых спиртов и полимеров. Выполнены теоретические расчеты сорбционного взаимодействия молекул с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок с использованием модели молекулярного кластера и расчетных методов MNDO и DFT. Обсуждаются экспериментальные исследования сорбционной активности УНТ к молекулам спиртов, доказывающие возможность создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок, принцип действия которых основан на изменении электронных характеристик УНТ величины ЭДС системы при сорбировании молекул на их поверхности, и проводящие свойства композитных материалов, созданных путем взаимодействия УНТ с некоторыми полимерами.

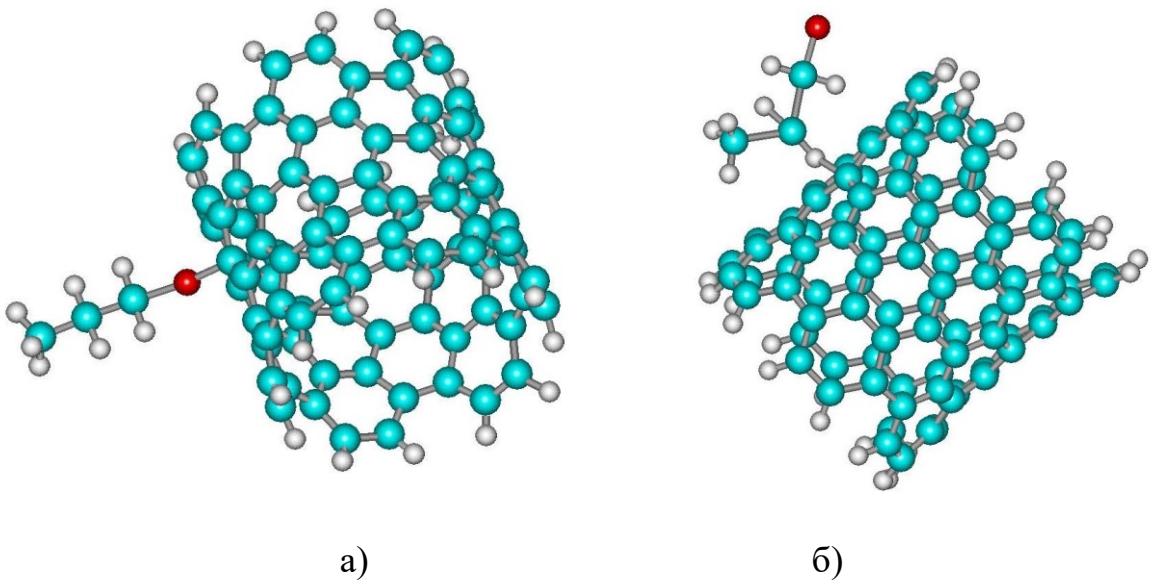
#### **6.1 Взаимодействие молекул спиртов с однослойными УНТ: механизм процессов**

Была исследована сорбционная активность УНТ к тяжелым спиртам путем моделирования процесса адсорбции молекул спиртов на их внешней поверхности. Для этого выбрана нанотрубка малого диаметра (6, 6) с большой кривизной, что могло привести к большей эффективности сорбции больших органических молекул одноцентровом нормальном взаимодействии [272,273]. Из ряда спиртов выбраны наиболее распространенные этанол, пропанол, изопропанол, изобутанол, бутанол-2 и третбутианол. Взаимодействие с УНТ может происходить при использовании некоторых активных центров в структуре молекул с радикальной формулой R—OH [274-284,302]. Из-за слабой связи атома Н с атомом О молекулы могут легко

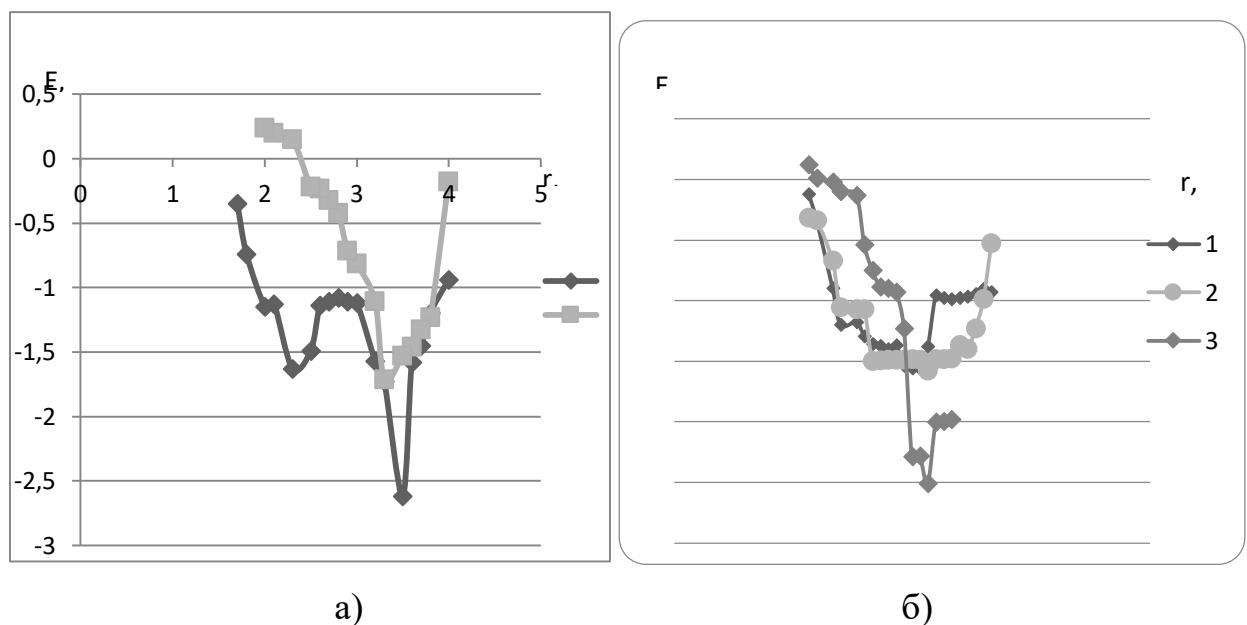
диссоциировать по ней. Это объясняет выбор в качестве одного из активных центров молекулы спирта атома кислорода гидроксильной группы, а остальными центрами – радикальные атомы водорода. Будем в дальнейшем обозначать центр – атом кислорода – цифрой 1, а центры – атомы водорода – цифрами 2 и 3.

Изучен механизм взаимодействия молекулы этанола с однослойной УНТ [285,303] путем моделирования молекулярного кластера нанотрубки, к атому углерода которой, находящемуся в центре МК, приближалась молекула спирта, ориентируясь к поверхности либо атомом кислорода (назовем его активный центр 1), либо радикальным атомом водорода (активный центр 2 или 3). Это позволило построить энергетические кривые процесса, отсутствие на которых минимума показало, что этанол не адсорбируется на поверхности УНТ.

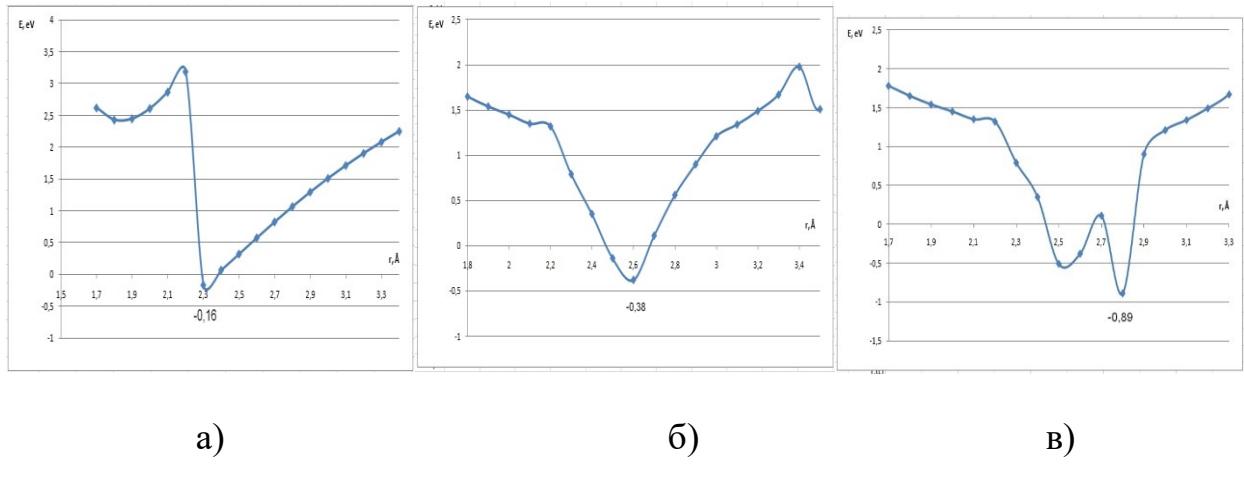
Далее исследованы взаимодействия молекул нормального пропанола и изопропанола с углеродной нанотрубкой (пример такого взаимодействия с пропанолом – на рис. 6.1.1), энергетические кривые которых приведены на рис. 6.1.2 – 6.1.4. Установлено, что взаимодействие в форме физической адсорбции реализуется при выборе обоих активных центров молекул. Некоторые параметры сорбционного процесса представлены в таблице 6.1.1. Наиболее активными являются центр 1 для нормального пропанола ( $E_{ад} = -2,62$  эВ) и центр 3 для изопропанола ( $E_{ад} = -3,51$  эВ).



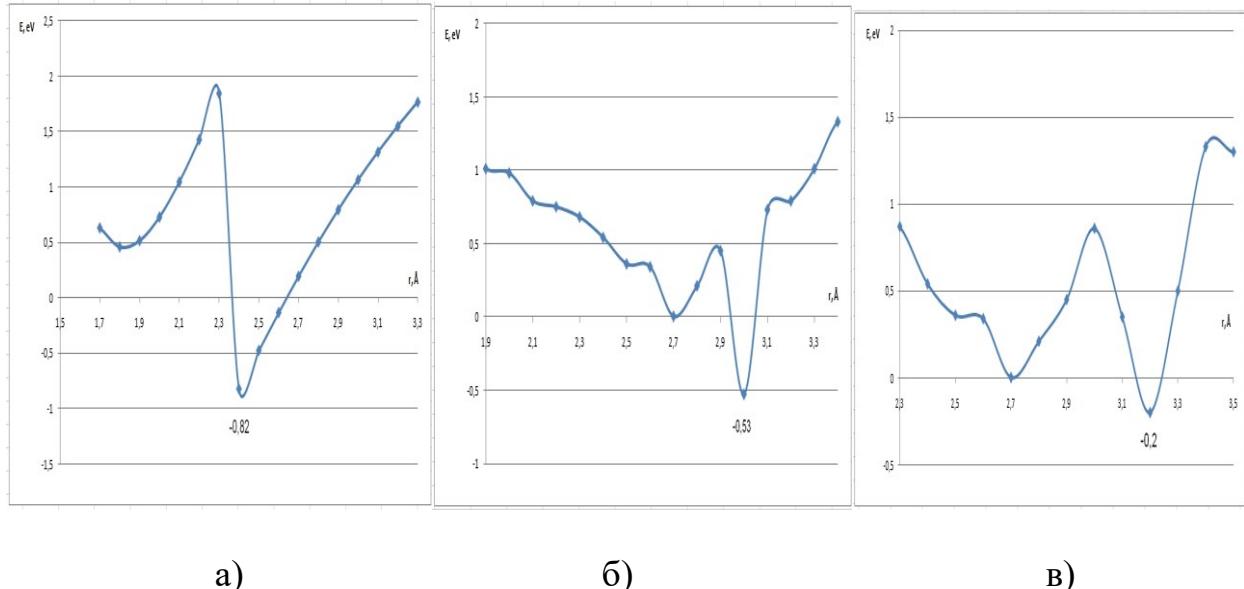
**Рис. 6.1.1.** Кластерные модели взаимодействующих УНТ и молекулы нормального пропанола, использующей: а) активный центр 1, б) активный центр 2.



**Рис. 6.1.2.** Энергетические кривые взаимодействия с УНТ молекул: а) нормального пропанола, б) изопропанола; 1 – для центра 1 молекулы, 2 - для активного центра 2, 3 - для активного центра 3 (MNDO).



**Рис. 6.1.3.** Энергетические кривые взаимодействия нормального пропанола с УНТ с использованием: а) активного центра 1, б) активного центра 2, в) активного центра 3 (DFT).



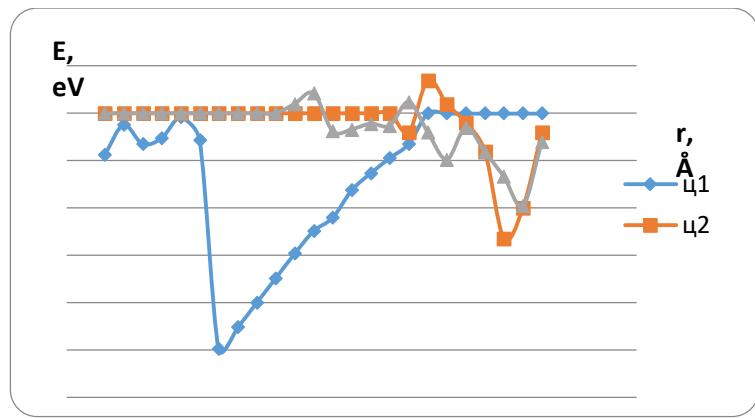
**Рис. 6.1.4.** Энергетические кривые взаимодействия изопропанола с УНТ с использованием: а) активного центра 1, б) активного центра 2, в) активного центра 3 (DFT).

Адсорбированная молекулы вызывает деформирование поверхности нанотрубки, при которой нарушается цилиндрическая форма ее поверхности, а именно, происходит увеличение длины связей УНТ в области сорбции примерно на 5 %.

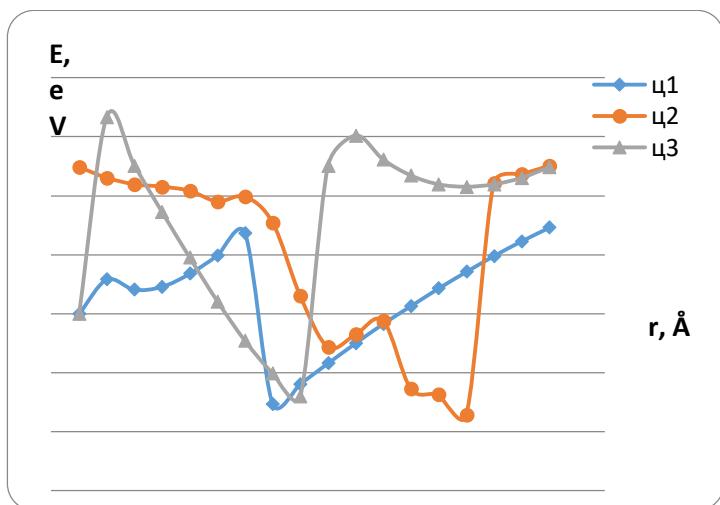
**Таблица 6.1.1.** Некоторые параметры адсорбции нормального пропанола и изопропанола на внешней поверхности УНТ:  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции.

Варианты	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$ (MNDO)	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$ (MNDO)	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$ (DFT)	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$ (DFT)
Пропанол, центр 1	3,4	-2,62	2,8	-0,89
Пропанол, центр 2	3,5	-1,71	2,6	-0,38
Пропанол, центр 3	-	-	2,3	-0,26
Изопропанол, центр 1	3,2	-1,56	-0,82	2,4
Изопропанол, центр 2	3,1	-1,58	-0,53	3,0
Изопропанол, центр 3	3,2	-2,51	-0,20	3,2

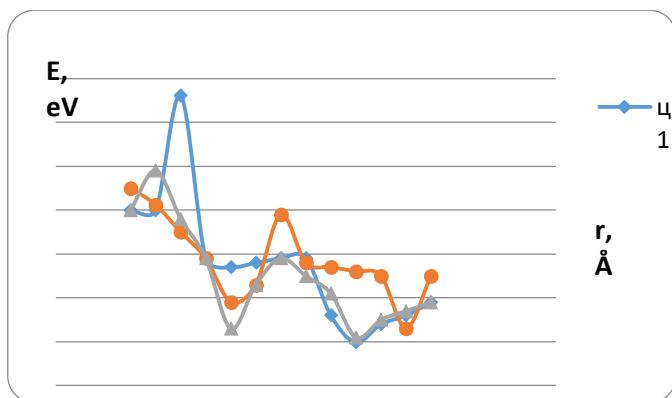
Выполненное далее моделирование сорбционного взаимодействия изобутанола, бутанола-2 и третбутианола с УНТ и выбор активных центров молекул были аналогичны описанным ранее. Анализ построенных кривых этих процессов (рис. 6.1.5) установил, что УНТ сорбционно активна в отношении всех рассмотренных спиртов. Некоторые характеристики процесса адсорбции - в табл. 6.1.2.



а)



б)



в)

**Рис. 6.1.5.** Энергетические кривые взаимодействия УНТ с: а) изобутанолом, б) бутанолом-2, в) третбутанолом с поверхностью УНТ (6, 6) с использованием центров 1, 2, 3 молекулы.

**Таблица 6.1.2.** Некоторые параметры взаимодействия УНТ с молекулами изобутанола, бутанола-2 и третбутанола:  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции;  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции.

Параметры	Активные центры	$E_{\text{ад}}$ , эВ	$r_{\text{ад}}$ , Å
Изобутанол	1	-2,49	2,3
	2	-1,32	3,8
	3	-0,98	3,9
Бутанол-2	1	-1,53	2,3
	2	-1,40	2,5
	3	-1,37	2,9
Третбутанол	1	-3,01	4,2
	2	-2,90	4,2
	3	-2,70	4,4

Анализ результатов установил, что происходит физическая адсорбция выбранных молекул спиртов, при этом наиболее эффективным является центр 1 (атом кислорода).

Итак, в результате выполненных исследований были получены следующие заключения. Сорбционное взаимодействие между молекулами спиртов и УНТ малого диаметра происходит по механизму одноцентрового взаимодействия. Молекула этанола не адсорбируется на поверхности УНТ, что доказывает селективность сорбционной активности нанотрубок. Следует отметить, что благодаря действию механизма сорбции возможно использование углеродных нанотрубок и для очистки питьевой воды от примесей органических материалов [304-306], что чрезвычайно важно для улучшения качества жизни населения в современных условиях.

## 6.2 Сорбционная активность УНТ в отношении спиртов: эксперименты

Для подтверждения сорбционной активности УНТ к спиртам мы проделали следующий эксперимент. Был искусственно создан спиртосодержащий раствор, который пропускался через фильтр, заполненный углеродными нанотрубками, и анализировался его состав до и после фильтрации. Углеродный наноматериал был получен методом каталитического пиролиза на установке CVDomna. Суть метода каталитического пиролиза заключается в следующем. В установке углеродсодержащая парогазовая смесь (в нашем случае этанол) под воздействием высоких температур разлагается и адсорбируется на катализаторе на углерод, который растворяется в катализаторе, и другие продукты реакции. При охлаждении углерод десорбируется с катализатора и оседает в виде углеродных нанотрубок. Для получения углеродных нанотрубок мы использовали таблетированный прессованный никельхромовый катализатор [286,287,296], который состоял из оксида никеля с массовой долей 48 % и оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (27 %) с добавкой графита. Схема проведения такого процесса получения УНТ представлена на рис. 6.2.1. Вначале образуется зародыш на катализаторе, который потом разрастается и образует наноструктуру.



**Рис. 6.2.1.** Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения на катализаторе.

Далее мы создали спиртосодержащую жидкость - водный раствор этанола, пропанола, бутанола и их изомеров. Этот раствор исследовался до и после прохождения через фильтр, состоящий из углеродных нанотрубок. Перед использованием нанотрубки подвергались воздействию ультразвука в ультразвуковой мешалке, чтобы обеспечить равномерное диспергирование смеси нанотрубок и разбить возникшие в ней конгломераты УНТ, образовавшиеся из-за их высокой поверхностной активности. Эта процедура обеспечивает повышение сорбционной эффективности углеродных нанотрубок. Спиртосодержащая жидкость пропускалась через фильтрующую систему, представляющую собой полимерный цилиндр, ограниченный с двух сторон пористым стеклом с размерами пор 40 мкм, между которыми находились углеродные нанотрубки (рис. 6.2.2). При пропускании через фильтр использовали 0,001г углеродных нанотрубок для фильтрации 50 мл спиртосодержащего раствора.



**Рис. 6.2.2.** Фильтр на основе углеродных нанотрубок.

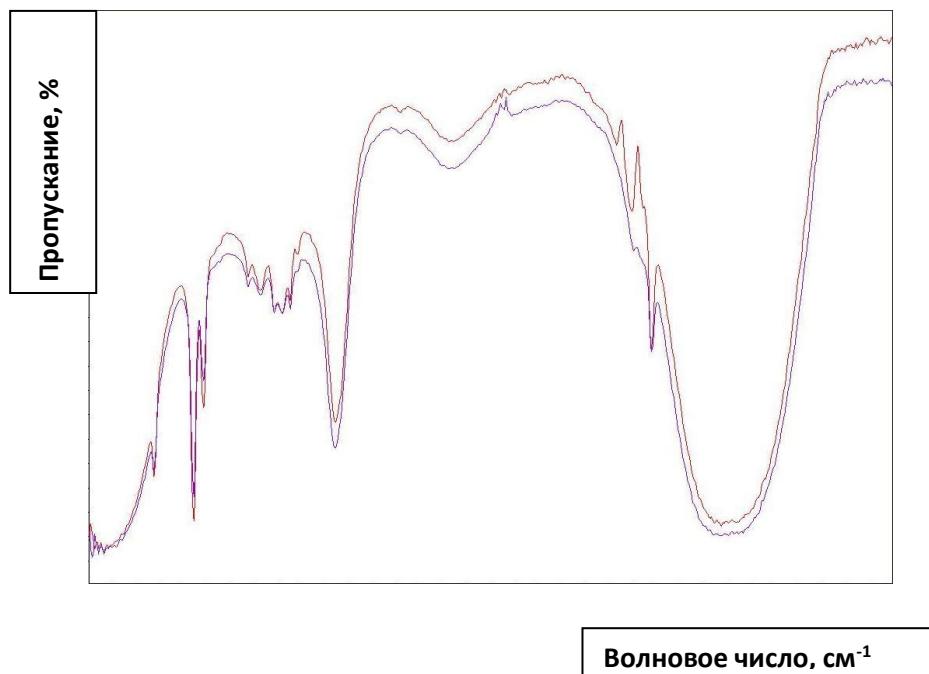
Методом титrimетрии определялась щелочность спиртосодержащего раствора до и после прохождения через фильтр. Была использована следующая методика: 100 мл анализируемой жидкости титровали раствором

соляной кислоты 0,1 н в присутствии двух капель индикатора (метилового красного) до перехода окраски из желтой в розовую. Определено, что фильтрация снижает показатель щёлочности на 98 % (на 2,45 мл) (в табл. 6.2.1).

**Таблица 6.2.1.** Результаты титрования спиртосодержащей жидкости до и после фильтрации через слой УНТ.

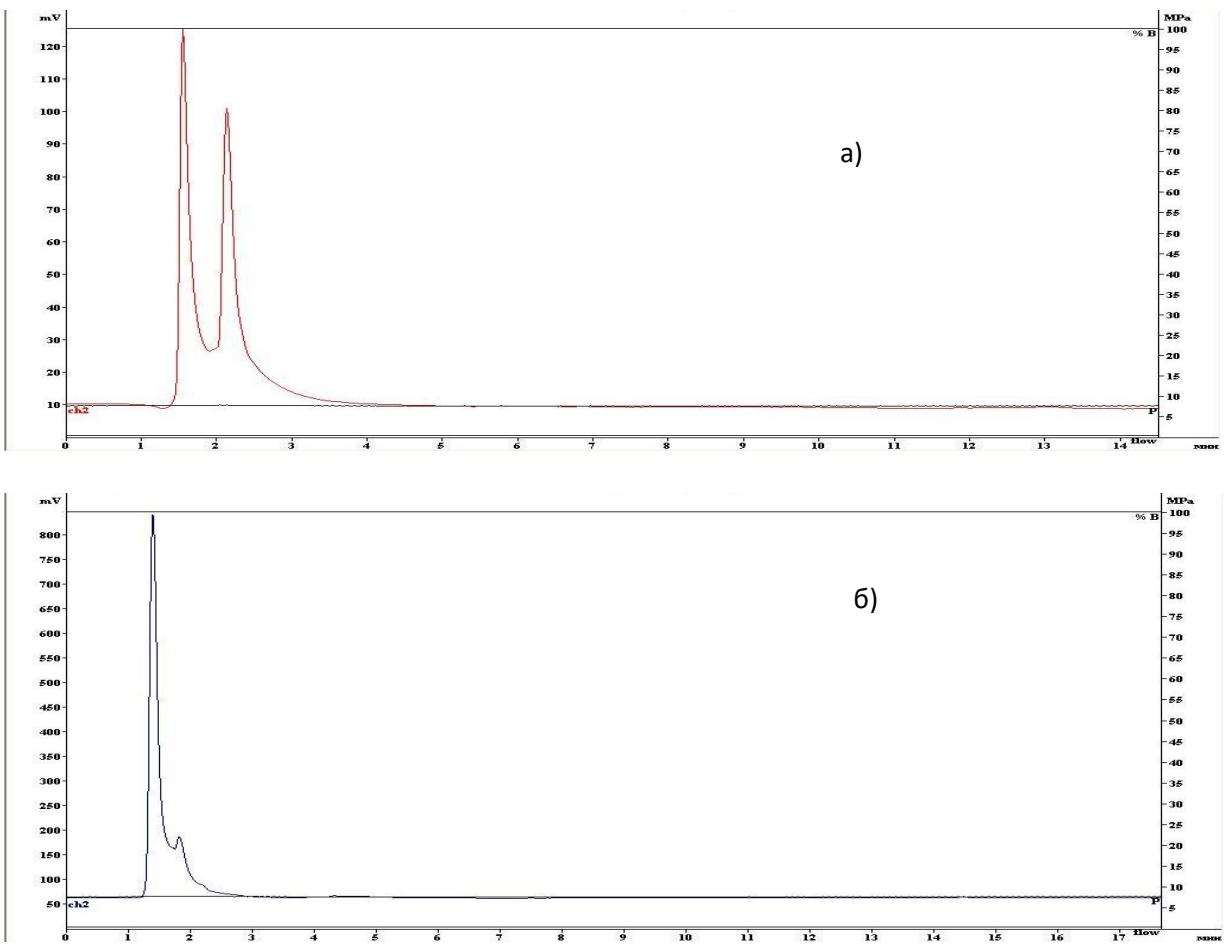
	До	После
Объём раствора HCl, израсходованный на титрование, мл	2,5	0,05

Далее спиртосодержащая жидкость подверглась анализу методом молекулярной спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202 и с программным обеспечением ASpec, имеющимся в Волгоградском государственном университете. Были получены ИК спектры спиртовых растворов до и после прохождения их через фильтр из УНТ (рис. 6.2.3). Обнаружено, что после фильтрации в спектре раствора исчезают полосы поглощения 1273, 1328, 1455, 2981  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об исчезновении деформационных колебаний групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , валентных колебаний группы  $\text{CH}$ , которые присутствуют в структуре пропанолов, бутанола и их производных. Интенсивность полос в области 2900-2980  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, что свидетельствует об уменьшении количества примесных спиртов в растворе. Полоса поглощения в области 3600-3200  $\text{см}^{-1}$  уширяется, что говорит о присутствии в спиртосодержащем растворе полиассоциатов, количество которых увеличивается с уменьшением количества тяжелых спиртов.



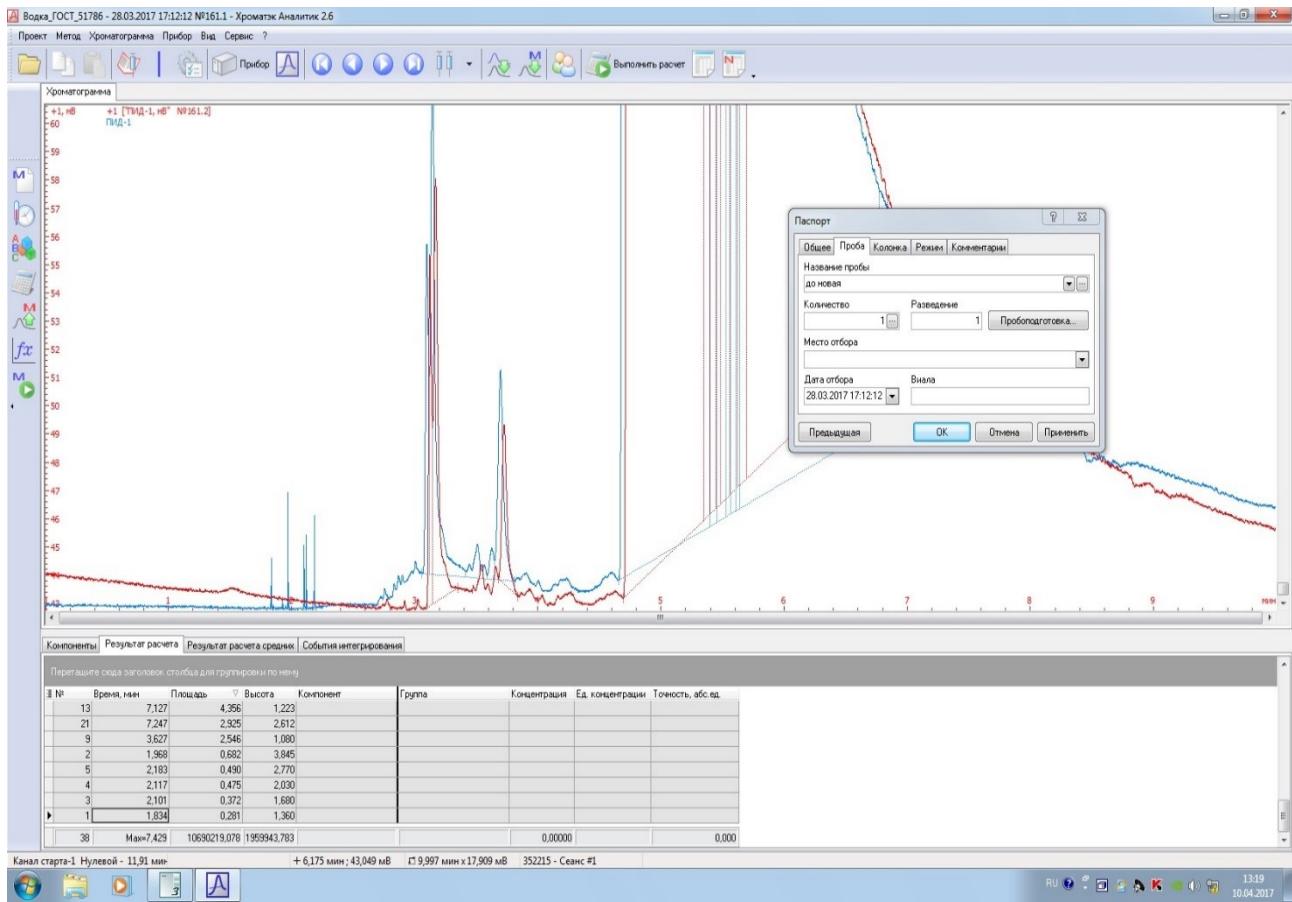
**Рис. 6.2.3.** ИК спектры спиртосодержащей жидкости до взаимодействия с УНТ в фильтре (красный спектр) и после (фиолетовый спектр).

Следующим экспериментальным исследованием был анализ спиртосодержащей жидкости до и после прохождения фильтра с УНТ с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа «Стайер» (результаты разделения водной смеси спиртов - на рис. 6.2.4. Установлено, что в растворе после фильтрации содержание высших спиртов уменьшается: так, на хроматограмме отсутствует пик, соответствующий примеси изопропилового спирта (рис. 6.2.4, б).



**Рис. 6.2.4.** Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом ВЭЖХ: а) до фильтрации через углеродные нанотрубки; б) после фильтрации через углеродные нанотрубки.

Далее были выполнен анализ спиртосодержащей смеси до и после фильтрации метод газовой хроматографии с использованием хроматографа КРИСТАЛЛ 4000М. Полученные хроматограммы приведены на рис. 6.2.5. Красной линией показан спектр раствора после очистки нанотрубками, синей – до прохождения через фильтр. Отчетливо видно, что после взаимодействия с углеродными нанотрубками в процессе фильтрации пики альдегидов, которые выходят до этилового спирта, исчезли. Это подтверждает высокую эффективность очистки спиртосодержащей жидкости от тяжелых спиртов в результате их осаждения на поверхности УНТ при фильтрации.



**Рис. 6.2.5.** Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом газовой хроматографии до фильтрации через углеродные нанотрубки (синяя линия) и после фильтрации (красная линия).

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования доказали, что после взаимодействия с УНТ в спиртосодержащей жидкости существенно уменьшается количество тяжелых спиртов. Это показывает высокую сорбционную активность нанотрубок к спиртам и подтверждает теоретические выводы. Эти результаты могут быть иметься в виду при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию в жидких и газовых средах органических молекул.

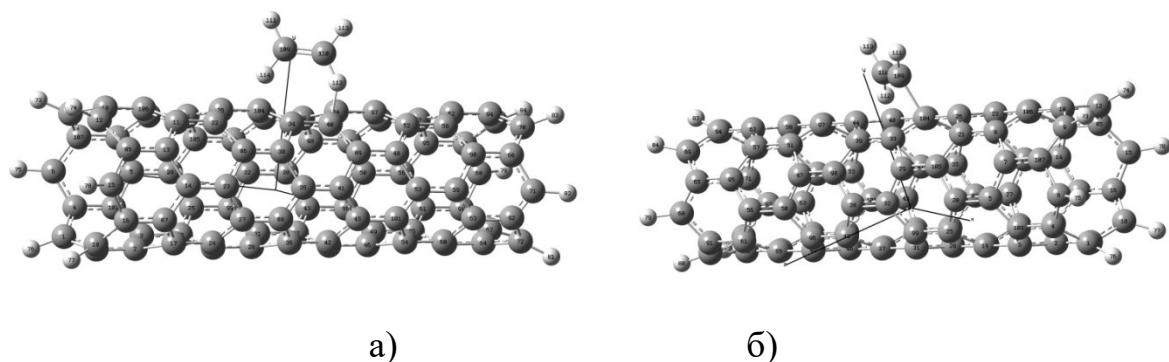
### **6.3 Особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок полимерами**

Одним из способов структурного модифицирования углеродных нанотрубок является способ модифицирования при присоединении к их поверхности полимерных звеньев и отдельных мономеров. В результате подобного структурного модифицирования получают композитные системы, обладающие интересными свойствами [288]. Увеличиваются модуль упругости и разрывная прочность [289,290], при этом одновременно также увеличивается теплопроводность и электропроводность. Известно, что в настоящее время уже созданы газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами [291,292]. Это довольно подробно обсуждалось в Главе 1 настоящей диссертации. В работе Ци и др. [39] сообщается, что полевые транзисторы на однослойных УНТ, модифицированных полиэтиленимином, могут использоваться в качестве газовых сенсоров в отношении  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Абрахам и др. [41] создали газовый сенсор на основе системы «многослойные УНТ + полиметилметакрилат (ПММА)», который показывает быстрый отклик (2 - 5 секунд) при воздействии паров дихлорметана, хлороформа и ацетона. Механизм действия сенсора объяснялся откликом полимера при поглощении паров и переносом заряда полярных органических молекул, адсорбированных на поверхности нанотрубок. Несмотря на целый ряд имеющихся экспериментальный работ, доказывающих возможность использования УНТ, модифицированных полимерами, в качестве элементов сенсорных устройств, подробное изучения механизма структурного модифицирования нанотрубок некоторыми видами полимеров было сделано только нами [293-295,297].

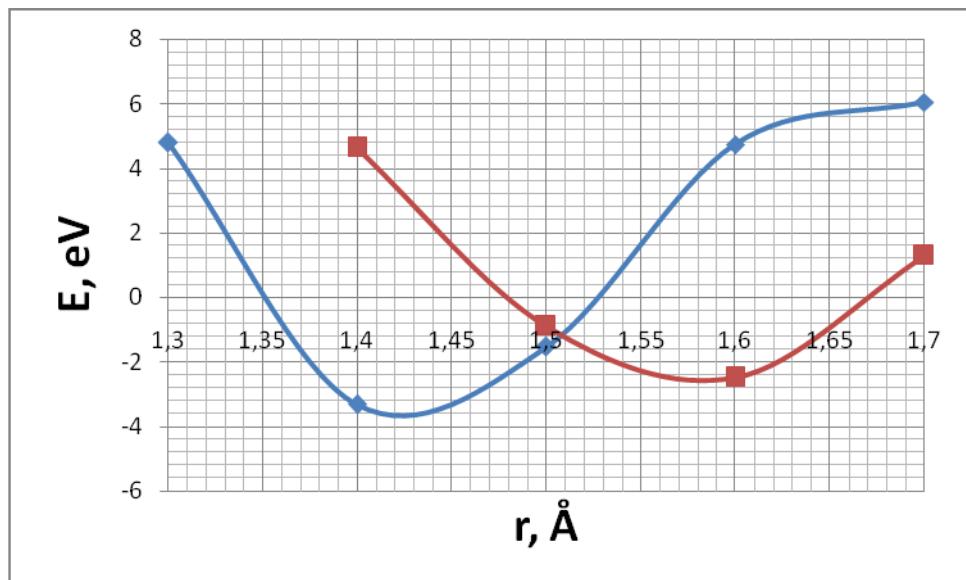
Были изучены особенности взаимодействия однослойных УНТ с полиэтиленом, полипропиленом и поливинилхлоридом [294,295], проходящего по механизму адсорбции.

### 6.3.1 Взаимодействие УНТ с полиэтиленом: механизм процесса

Выполнено моделирование процесса модифицирования поверхности УНТ (6, 6) мономером полиэтилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , при этом возможно использование одного из возможных активных центров этилена: атома водорода или атом углерода (рис. 6.3.1). Мономер с шагом 0,01 Å приближался к атому углерода поверхности нанотрубки и на каждом шаге фиксировалась энергия системы и анализировалась ее геометрия. Были построены энергетические кривые процесса, приведенные на рис. 6.3.2. Установлено, что в результате адсорбции поверхность УНТ теряет свою цилиндричность: связи С - С в месте присоединения этилена удлиняются в среднем на 5 %. Основные характеристики сорбционного взаимодействия - в таблице 6.3.1.



**Рис. 6.3.1.** Кластерные модели взаимодействия этилена с УНТ: а) через центр Н этилена; б) через центр С этилена.



**Рис. 6.3.2.** Энергетические кривые процесса присоединения этилена к внешней поверхности УНТ через центр Н (синяя линия) и через центр С этилена (красная линия).

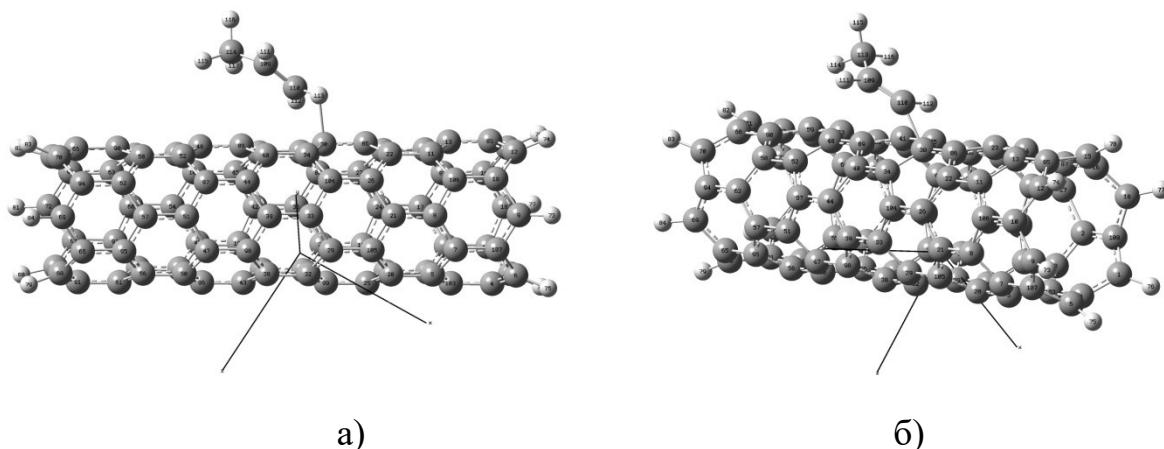
Итак, выполненные исследования доказали возможность химической адсорбции мономера полиэтилена на внешней поверхности УНТ, приводящей к созданию прочного комплекса, при этом использование активного центра – атома водорода этилена предпочтительнее.

**Таблица 6.3.1.** Параметры процесса адсорбции мономера полиэтилена на поверхности УНТ:  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции.

Вариант образования связи	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
C - C	1,57	-2,90
C - H	1,43	-3,80

### 6.3.2. Взаимодействие УНТ с полипропиленом: механизм процесса

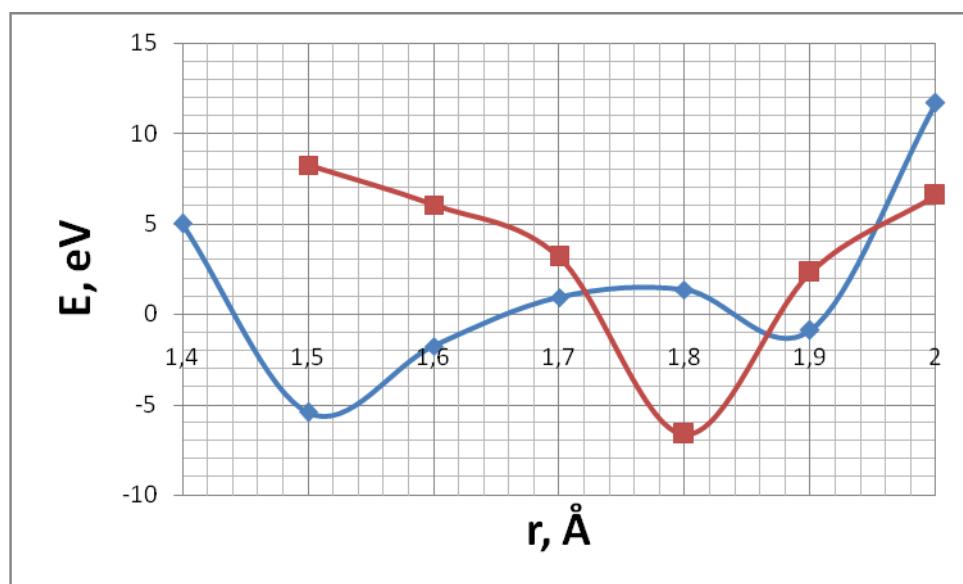
Выполнено моделирование процесса модификации поверхности УНТ (6, 6) мономером полипропилена  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ , при этом возможно использование одного из возможных активных центров пропилена: атома водорода или атом углерода (рис. 6.3.3). Мономер с шагом 0,01 Å приближался к атому углерода поверхности нанотрубки и на каждом шаге фиксировалась энергия системы и анализировалась ее геометрия. Установлено, что в результате адсорбции поверхность УНТ теряет свою цилиндричность: связи С - С в месте присоединения пропилена, также, как и в случае адсорбции мономера полиэтилена, удлиняются в среднем на 5 %. Были построены энергетические кривые процесса, приведенные на рис. 6.3.4. Анализ кривой для варианта ориентации пропилена к поверхности УНТ, используя активный центр - атом углерода мономера, обнаружил присутствие двух минимумов, разделенных потенциальным барьером высотой 2,8 эВ. Второй минимум, расположенный на расстоянии 1,52 Å от атома С поверхности, энергетически более выгоден по сравнению с состоянием в первом минимуме на расстоянии 1,88 Å: разница энергий составляет  $\Delta E = 3,8$  эВ. Основные характеристики сорбционного взаимодействия - в таблице 6.3.2.



**Рис. 6.3.3.** Кластерные модели взаимодействия мономера полипропилена с УНТ: а) через центр Н пропилена; б) через центр С пропилена.

**Таблица 6.3.2.** Основные параметры процесса адсорбционного взаимодействия пропилена с УНТ.

Вариант образования связи	Расстояние адсорбции		Энергия адсорбции	
	$r_{\text{ад(I)}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ад(II)}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад(I)}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ад(II)}}, \text{эВ}$
C-C	1,88	1,52	-1,2	-5,03
C-H	1,8	-	-6,64	-

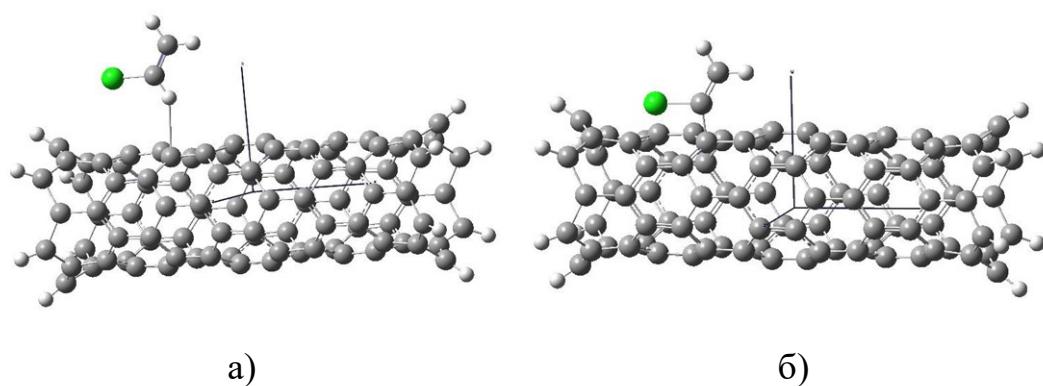


**Рис. 6.3.4.** Энергетические кривые процесса присоединения пропилена к внешней поверхности УНТ через центр Н (синяя линия) и через центр С этилена (красная линия).

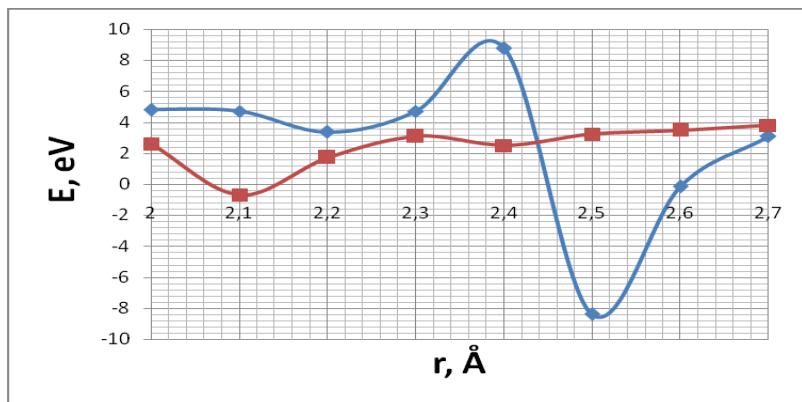
Итак, выполненные исследования доказали возможность химической адсорбции мономера полиэтилена на внешней поверхности УНТ, приводящей к созданию прочного комплекса, при этом использование активного центра – атома водорода этилена предпочтительнее.

### 6.3.3 Взаимодействие УНТ с поливинилхлоридом: механизм процесса

Выполнено моделирование процесса модифицирования поверхности УНТ (6, 6) мономером поливинилхлорида  $-\text{CH}_2\text{-CH-Cl}-$ , при этом возможно использование одного из возможных активных центров винилхлорида: атома водорода или атом углерода (рис. 6.3.5). Мономер с шагом 0,01 Å приближался к атому углерода поверхности нанотрубки и на каждом шаге фиксировалась энергия системы и анализировалась ее геометрия. Установлено, что в результате адсорбции поверхность УНТ теряет свою цилиндричность: связи С - С в месте присоединения пропилена, также, как и в случае адсорбции мономеров полиэтилена и поливинилхлорида, удлиняются в среднем на 5 %. Были построены энергетические кривые процесса, приведенные на рис. 6.3.6, сравнение которых с кривыми взаимодействий для этилена и пропилена (рис. 6.3.2 и 6.3.4) обнаружило, что, в отличие от них, для винилхлорида реализуется физическая адсорбция, при этом предпочтительным по-прежнему является активный центр – атом водорода мономера.



**Рис. 6.3.5.** Кластерные модели взаимодействия мономера поливинилхлорида с УНТ: а) через центр Н винилхлорида; б) через центр С винилхлорида.



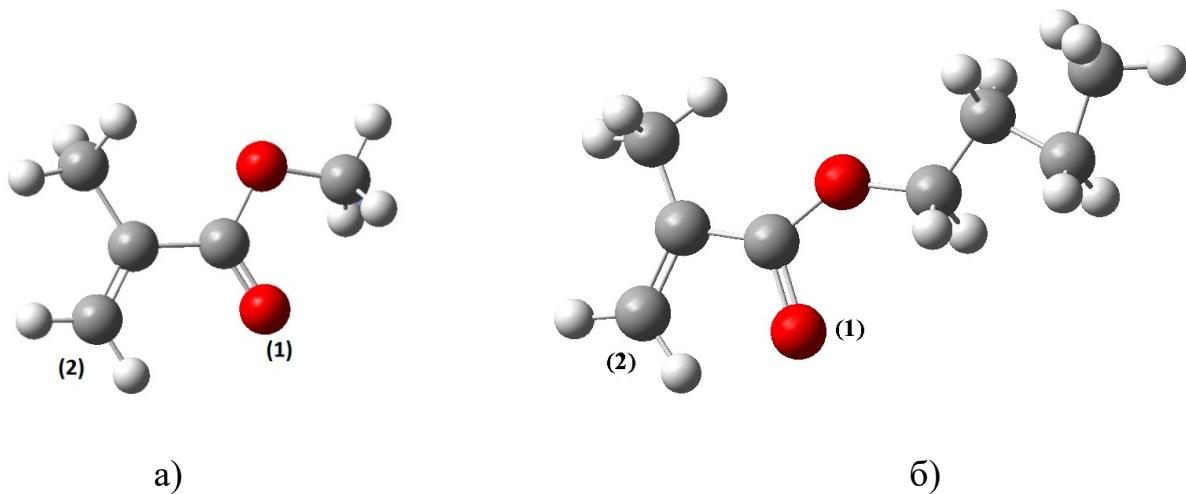
**Рис. 6.3.6.** Энергетические кривые процесса присоединения винилхлорида к внешней поверхности УНТ через центр Н (синяя линия) и через центр С этилена (красная линия).

Расчеты позволили построить одноэлектронные спектры всех полученных адсорбционных комплексов «УНТ + полимер», в которых основной вклад в валентную зону дают s- и p-АО углерода и s-АО водорода мономеров выбранных полимеров. Для комплекса с винилхлоридом в валентную зону также дают вклад в валентную зону s- и p-АО хлора. Зона проводимости во всех случаях выполнена 2p-АО углерода УНТ.

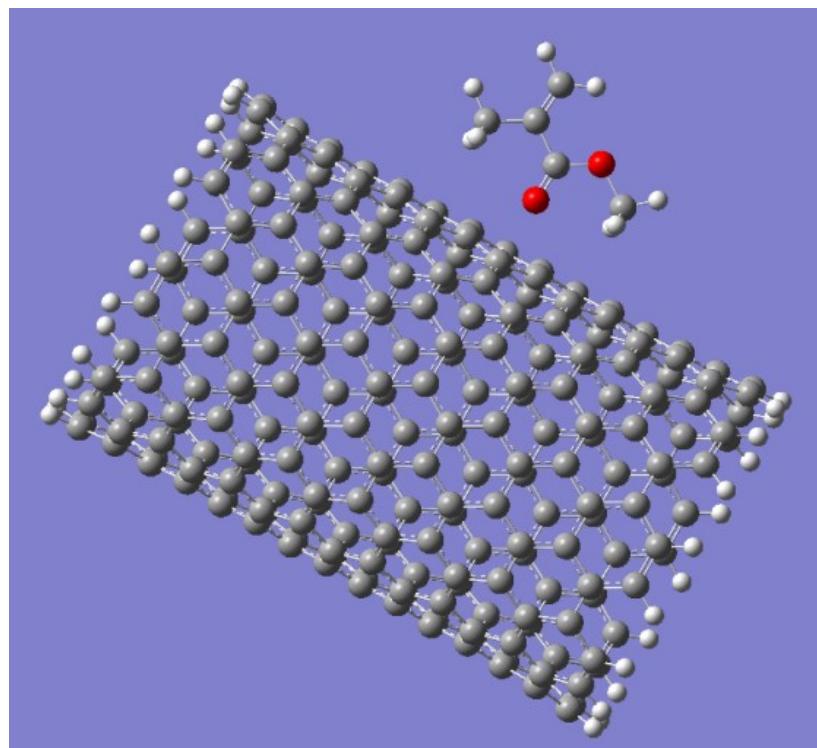
Итак, основным механизмом взаимодействия УНТ с выбранными полимерами является адсорбция их на поверхности нанотрубок с использованием активного центра – атома водорода полимеров, при этом между УНТ и мономерами полиэтилена и полипропилена образуется химическая связь, а между УНТ и винилхлоридом реализуется физическая адсорбция. Таким образом, мы считаем возможным использование материала на основе углеродных нанотрубок, поверхность которых модифицирована полимерами, в качестве фрагмента сенсорного устройства, чувствительного к отдельным элементам, которые могут взаимодействовать с модифицирующими поверхность УНТ активными фрагментами полимеров.

### 6.3.4 Взаимодействия бутилметакрилата и метилметакрилата с УНТ: механизмы процессов

Для изучения механизма модификации углеродных нанотрубок полимерами метилметакрилата и бутилметакрилата было теоретически исследовано сорбционное взаимодействие мономеров, являющихся структурными единицами распространенных и широко используемых полимеров, с применением модели молекулярного кластера и расчетной схемы DFT. Для моделирования взаимодействия в структурах мономеров были выделены возможные активные центры – атом кислорода (1) и атом углерода (2), когда соседний с ним атом водорода отрывался (рис. 6.3.7). Кластерные модели взаимодействия мономеров с УНТ изображены на рис. 6.3.8.

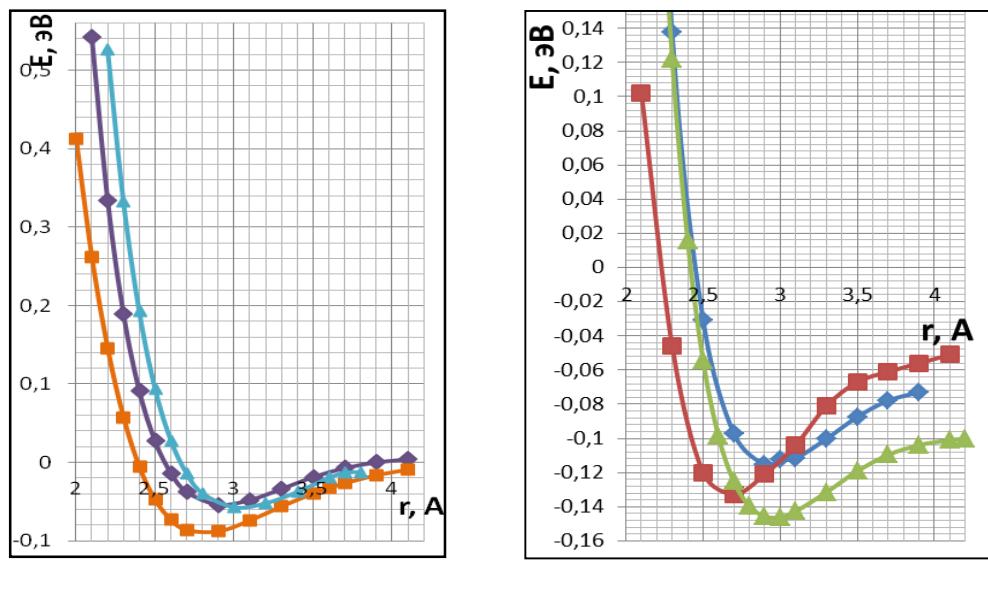


**Рис. 6.3.7.** Мономеры метилметакрилата (а) и бутилметакрилата (б) с указанием активных центров: 1 – атом кислорода, 2 — атом углерода.



**Рис. 6.3.8.** Кластерная модель взаимодействия метилметакрилата с УНТ через центр О мономера.

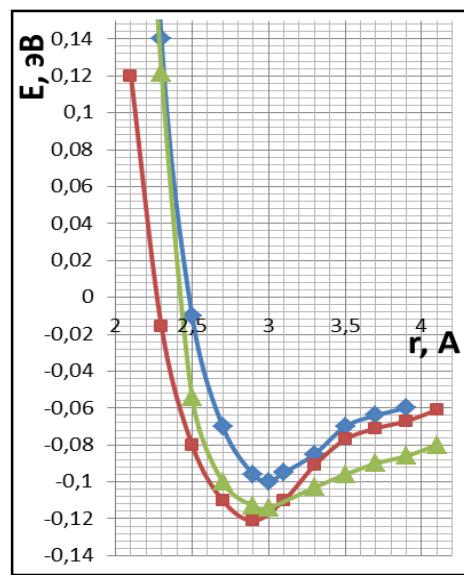
Для исследования механизма взаимодействия нанотрубок с метилметакрилатом (ММА) и бутилметакрилатом (БМА) были выбраны однослойные ахиральные нанотрубки ( $n, n$ ), где  $n = 5, 6, 8$  и  $(n, 0)$ , где  $n = 6, 9, 12$ . Рассмотрены кластеры трубок, содержащие семь слоев углеродных гексагонов вдоль их продольной оси. В результате моделирования построены энергетические кривые взаимодействия УНТ с метилметакрилатом и бутилметакрилатом (рис. 6.3.9 - 6.3.12). Основные характеристики - в табл. 6.3.3, 6.3.4.



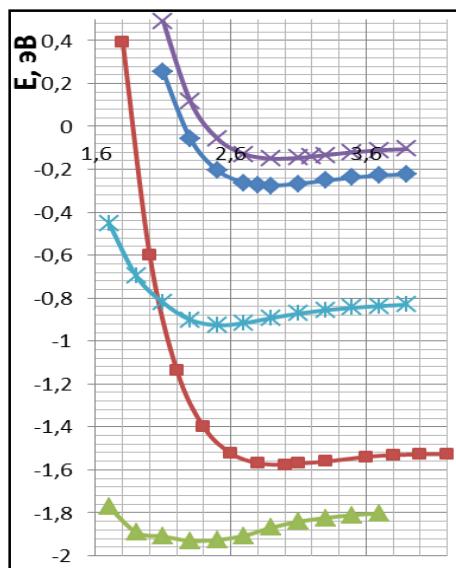
а)

б)

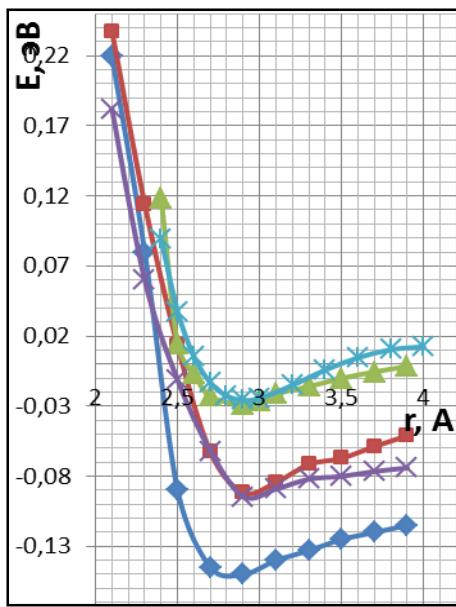
**Рис. 6.3.9.** Энергетические кривые взаимодействия метилметакрилата с УНТ:  
 а) (5, 5), центр 1 - линия оранжевого цвета, (5, 5), центр 2 – линия фиолетового цвета, (6, 6), центр 2 - линия голубого цвета; б) (6, 6), центр 1 - линия синего цвета, (8, 8), центр 1 - линия красного цвета, (8, 8), центр 2 - линия зеленого цвета.



**Рис. 6.3.10.** Энергетические кривые взаимодействия бутилметакрилата с УНТ  
 (6, 6), центр 1 - линия синего, (8, 8), центр 1 – линия красного, (8, 8), центр 2 - линия зеленого цвета.



**Рис. 6.3.11.** Энергетические кривые адсорбционного взаимодействия метилметакрилата с УНТ (6, 0), центр 1 - линия синего цвета, (9, 0), центр 1 - линия зеленого цвета, (9, 0), центр 2 - линия красного цвета, (12, 0), центр 1 - линия голубого цвета, (12, 0), центр 2 - линия фиолетового цвета.



**Рис. 6.3.12.** Энергетические кривые адсорбционного взаимодействия бутилметакрилата с УНТ (6, 0), центр 1 - линия синего цвета, (9, 0), центр 1 - линия зеленого цвета, (9, 0), центр 2 - линия красного, (12, 0), центр 1- линия голубого, (12, 0), центр 2 - линия фиолетового цвета.

**Таблица 6.3.3. Характеристики адсорбционного взаимодействия метилметакрилата с УНТ при использовании активных центров 1 и 2 мономера:  $r_{\text{ад}}$  – расстояние адсорбции,  $E_{\text{ад}}$  – энергия адсорбции.**

УНТ	Активный центр	$r_{\text{ад}}, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
(5, 5)	1	2,9	-0,08
(5, 5)	2	2,9	-0,05
(6, 6)	1	2,9	-0,12
(6, 6)	2	3,0	-0,05
(8, 8)	1	3,0	-0,15
(8, 8)	2	2,7	-0,13
(6,0)	1	2,9	-0,09
(6,0)	2	-	-
(9,0)	1	2,9	-0,15
(9,0)	2	3,0	-0,09
(12,0)	1	2,9	-0,03

**Таблица 6.3.4. Характеристики адсорбционного взаимодействия бутилметакрилата с УНТ при использовании активных центров 1 и 2 мономера:  $r_{ад}$  – расстояние адсорбции,  $E_{ад}$  – энергия адсорбции.**

УНТ	Активный центр	$r_{ад}, \text{ \AA}$	$E_{ад}, \text{ эВ}$
(5, 5)	1	-	-
(5, 5)	2	-	-
(6, 6)	1	2,9	-0,10
(6, 6)	2	-	-
(8, 8)	1	2,9	-0,12
(8, 8)	2	2,9	-0,11
(6,0)	1	2,9	-0,09
(6,0)	2	-	-
(9,0)	1	2,9	-0,15
(9,0)	2	3,0	-0,09
(12,0)	1	2,9	-0,03
(12,0)	2	2,9	-0,02

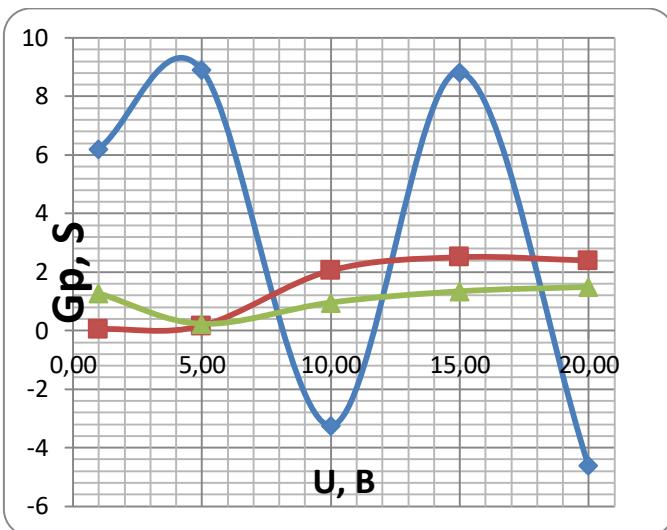
Анализ результатов установил, что для исследуемых мономеров – метилметакрилата и бутилметакрилата – наиболее предпочтительным является их взаимодействие с углеродной нанотрубкой (8, 8), при этом наиболее эффективным центром является центр 1 – атом кислорода как для MMA, так и для БМА. Во всех случаях взаимодействия реализуется физическая адсорбция. Бутилметакрилат и нанотрубка (5, 5) не

взаимодействуют между собой. Также не обнаружено взаимодействия БМА с УНТ типа (6, 6) при использовании центра 2.

Метилметакрилат и бутилметакрилат адсорбируются на поверхности всех рассмотренных УНТ, используя одинаково эффективно оба активных центра, за исключением трубы (6, 0), с которой взаимодействия через центр 2 обоих мономеров нет. Наиболее выгодно взаимодействие с УНТ (9, 0) при использовании центра 1 мономера. Во всех случаях реализуется слабое вандерваальсовое взаимодействие.

### **6.3.5 Экспериментальные исследования свойств наноматериала состава «Полиметилметакрилат + углеродные нанотрубки»**

В работе [298] описывается разработанная авторами технология создания новых материалов, полученных путем введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу полиметилметакрилата. Основным механизмом, обеспечивающим создание такого наноматериала, является адсорбционное взаимодействие УНТ с полимером, особенности которого мы изучили и описали в п. 6.3.4 настоящей диссертационной работы. Используя данную технологию, заключающуюся во введении дисперсии углеродных нанотрубок, взятых в различных концентрациях, были получены образцы 15 x 10 x 5мм с содержанием УНТ от 0,01 до 0,05 мас.% и образец без УНТ (0 мас. %). Данные образцы подвергались испытаниям для измерения их электропроводности на прецизионном цифровом измерителе LCR параметров. В качестве измеряемой электрофизической характеристики бралась проводимость материала [299]. К образцам прикладывалась разность потенциалов от -1 В до 20 В с частотами 200 кГц, 300 кГц и 400 кГц (рис. 6.3.13).



**Рис. 6.3.13.** Зависимость проводимости материала «полиметилметакрилат + УНТ» от разности потенциала: частота 200 кГц – синяя кривая, 300 кГц – красная кривая, 400 кГц – зеленая кривая.

Используя полученные результаты и зная размеры образцов, нами была определена удельная проводимость материала:  $\sigma = \sigma = (2 \div 3) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Согласно [300], удельная проводимость материалов, отнесенных к классу полупроводников, находится в пределах  $\sigma = 10^{-4} \div 10^7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Таким образом, полученные нами значения удельной проводимости находятся в диапазоне значений удельной проводимости, характерной для полупроводников. Это доказывает, что созданный композитный материал на основе диэлектрического полимера полиметилметакрилата после модификации его углеродными нанотрубками приобретает свойства полупроводника.

Далее были выполнены экспериментальное исследование ширины запрещенной зоны полученного модифицированного наноматериала. Как известно, изучение температурной зависимости электропроводности или сопротивления полупроводников лежит в основе одной из распространенных

методик определения ширины запрещенной зоны. Известно, что распределение электронов характеризуется функцией Ферми-Дирака [301]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$$

Е – энергия электрона,  $E_F$  – энергия Ферми,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура;

Значение уровня Ферми в чистом полупроводнике, отсчитываемое от потолка валентной зоны, приблизительно равно половине ширины запрещенной зоны. То есть,  $E - E_F = (1/2)\Delta E$ .

Так как удельная проводимость полупроводника пропорциональна концентрации носителей тока, то она пропорциональна и функции Ферми-Дирака, соответственно справедливо следующее равенство:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{2kT}}},$$

где  $\sigma_0$  – постоянная величина, зависящая от типа полупроводника.

Как известно, сопротивление  $R = 1/\sigma$ , тогда:

$$R = A e^{\frac{\Delta E}{2kT}},$$

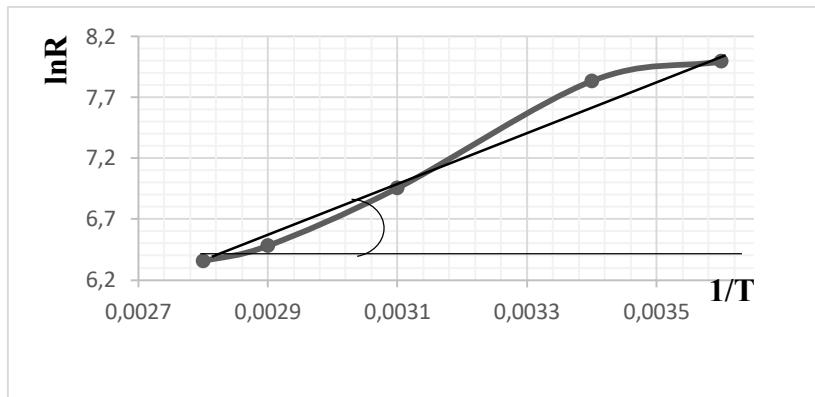
где  $A$  – коэффициент, зависящий от физических свойств полупроводника.

Для определения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  необходимо прологарифмировать значение сопротивления и построить график зависимости  $\ln R(1/T)$ . Были выполнены следующие исследования. Приготовленные образцы предварительно охлаждали до температуры  $0^\circ\text{C}$ , а затем нагревали до  $82^\circ\text{C}$ . Были зафиксированы сопротивления при некоторых значениях температур в интервале от  $0^\circ\text{C}$  до  $82^\circ\text{C}$ . Сопротивление измерялось с помощью цифрового измерителя LCR параметров. Полученные значения приведены в таблице 6.3.5.

**Таблица 6.3.5.** Зависимость сопротивления образцов состава «ПММА + УНТ» от температуры.

T, °K	280	293	321	341	358
R, кОм	2965	2525	1048	590	575

В результате была построена зависимость, приведенная на рис. 6.3.14.



**Рис. 6.3.14.** График логарифмической зависимости сопротивления от обратной температуры.

$$\ln R_1 = \ln A + \frac{\Delta E}{2kT_1}, \quad \ln R_2 = \ln A + \frac{\Delta E}{2kT_2}$$

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta E_g = 2k \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)},$$

где  $\frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)}$  – тангенс угла наклона согласно графику зависимости  $\ln R(1/T)$ .

Пусть  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{(1/T_1 - 1/T_2)}$ , тогда получаем:  $\Delta E_g = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha$ . Используя полученные зависимости (рис. 6/3/14), получаем  $\Delta E_g = 0,4$  эВ.

Таким образом, вычисленные значения величины запрещенной зоны, полученные при анализе экспериментальных результатов, доказывают наличие полупроводящих свойств у созданного наноматериала состава «полиметилметакрилат + УНТ».

#### **6.4 Некоторые выводы**

1. На основании изучения механизмов взаимодействия однослойных УНТ с этанолом, нормальным и изопропанолом, изобутанолом, бутанолом-2, третбутианом, и при выборе нанотрубки малого диаметра, что является определяющим фактором высокой эффективности процесса сорбции больших органических молекул на поверхности УНТ, происходящего при реализации одноцентрового нормального взаимодействия, обеспечивающего возможность множественной адсорбции молекул, с использованием активных центров молекул – атомов кислорода гидроксильной группы при ее диссоциации по связи С - Н и радикальных атомов водорода, доказана сорбционная активность нанотруб в отношении органических молекул. Установлены наиболее эффективные центры адсорбции выбранных молекул. Молекула этанола не адсорбируется на поверхности УНТ, что доказывает селективность сорбционной активности нанотрубок.

2. Экспериментально подтвержденная сорбционная активность УНТ в отношении спиртов может быть использована при создании сенсоров, чувствительных к наличию органических молекул.

3. Изучены особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами путем моделирования процесса присоединения к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата). Доказано, что подобная модификация поверхности осуществляется за счет реализации механизма сорбции

выбранных мономеров на внешней поверхности УНТ с использованием активных центров мономеров. Можно утверждать, что подобные способы насыщения поверхности УНТ полимерами за счет реализации адсорбционного механизма приводят к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

4. Экспериментальные исследования электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» и расчеты по выполненным измерениям ширины запрещенной зоны материала доказали, что модификация диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового материала, обладающего полупроводящими свойствами.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов, приводящая к созданию квантовых нанопроводов, установлены электронно-энергетические характеристики этого процесса. Обнаружено, что атомы металлов активно проникают внутрь трубок, при чем граничное модифицирование нанотрубок атомарным водородом способствует этому процессу. Увеличение числа атомов металлов приводит к уменьшению запрещенной щели за счет появления энергетических уровней металлов в запрещенной зоне, характерной для пустых нанотрубок. Теоретические исследования подтверждены серией экспериментов по визуализации УНТ, в полости которых обнаружились частицы Al и Ni, входящие в состав катализатора.

Сравнение процессов заполнения полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхность которых структурно-модифицирована замещающими атомами бора, показало, что внедрение атома алюминия в полость  $BC_3$  тубулена - безбарьерный процесс, в то время как внедрение алюминия в немодифицированную углеродную нанотрубку происходит с преодолением потенциального барьера высотой порядка 0,5 эВ. В то же время энергия стабильного положения металлического атома Al в полости бороуглеродной нанотрубки типа A (-0,57 эВ) существенно ниже этой же энергии для углеродной нанотрубки (-4,89 эВ). То есть структурная модификация поверхности углеродной нанотрубки атомами бора незначительно изменяет внутреннюю сорбционную активность УНТ. Внедрение в полость  $BC_3$ -нанотрубки (8, 0) атомов калия и натрия – процесс маловероятный, так как барьеры, которые необходимо преодолеть атомам, довольно велики (5 – 10 эВ).

2. Выполнено исследование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок, полученных путем замещения части атомов углерода на атомы бора с образованием бороуглеродной  $BC_3$  нанотубулярной структуры для четырех вариантов ориентации Н относительно поверхности. Доказано, что такое структурное модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора способствует усилению сорбционной активности УНТ в отношении атомарного водорода для варианта его присоединения к узловым атомам поверхности тубулена, причем модифицирование обеспечивает стабильность формы нанотрубки при сорбционных процессах по сравнению с немодифицированной УНТ. При адсорбции электронная плотность переносится от атома водорода на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию на ней положительно заряженной частицы – протона.

Исследования механизмов заполнения полости нанотрубок типа  $BC_3$  атомарным водородом показало, что структурное модифицирование поверхности УНТ замещающими атомами бора стимулирует внутреннюю сорбцию нанотрубок. Это доказывается установленным фактом уменьшения высот потенциальных барьеров на пути внедрения водорода в бороуглеродные нанотрубки по сравнению с барьером на пути внедрения в полость углеродных тубуленов, которые преодолеваются классическим способом.

Доказано, что для структурно-модифицированных замещающими атомами бора углеродных  $BC_3$  нанотрубок адсорбция атома кислорода на поверхности возможна только для тубуленов типа А для всех рассмотренных вариантов ориентации атома О, при во всех случаях атомы кислорода оказываются заряженными отрицательно. Можно утверждать, что сорбционная активность модифицированных бором углеродных нанотрубок вида  $BC_3$  обусловлена, наряду со слабым вандерваальсовым, и возникающим кулоновским взаимодействием.

3. Изучение механизмов поверхностного взаимодействия бороуглеродных  $BC_3$  нанотруб с атомами металлов и сравнение значений энергий при адсорбции атомов калия, лития и натрия на поверхности немодифицированных углеродных и модифицированных бором углеродных нанотрубок установило, что большей сорбционной активностью по отношению к выбранным атомам щелочных металлов обладают бороуглеродные нанотрубки. Таким образом, можно утверждать, что одним из способов усиления сорбционной активности углеродных нанотрубок в отношении металлических атомов будет являться способ замещения атомов углерода поверхности на атомы бора. Во всех случаях происходит перенос электронов от атомов металла на поверхность бороуглеродных нанотрубок, что увеличивает число основных носителей заряда в тубулах. Насыщение поверхности бороуглеродных нанотруб атомами металлов не меняет их тип проводимости, но приводит к появлению свободных носителей заряда на поверхности трубки, тем самым обеспечивая появление перехода «узкозонный полупроводник - металл» в полученных таким образом наносистемах. Такие  $BC_3$  нанотрубки можно использовать в качестве сенсоров на определение сверхмалого количества металлов. В подобных сенсорных системах будет возникать изменение вольтамперных характеристик, которые могут регистрироваться.

4. Установлено, что на поверхности углеродной нанотрубки, в которой замещены бором 50 % атомов углерода ( $BC$  нанотрубки), возможна адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора, при этом активность процесса зависит от вариантов их расположения над поверхностью: для атома фтора энергетически более выгодным является вариант расположения над атомом бора поверхности, для хлора - расположение над серединой связи  $B - C$ , для кислорода - над атомом углерода.

Сравнение адсорбции атомов газовой фазы на поверхности структурно-модифицированных замещающими атомами бора  $BC$  и  $BC_3$

нанотруб с адсорбцией на поверхности немодифицированной углеродной нанотрубки позволило сделать вывод, что введение атомов бора способствует более активному присоединению атомов O, Cl, F к поверхности нанотрубки, то есть структурное модифицирование приводит к повышению сорбционной активности углеродных нанотрубок. При этом для создания сенсорного датчика для определения кислорода предпочтительнее использовать модифицированные УНТ вида BC<sub>3</sub>, т.к. в них осуществляется взаимодействие с помощью сил Ван-дер-Ваальса, что позволяет многократно использовать такой сенсор без затрат времени и дополнительных воздействий для восстановления сенсора путем десорбции.

5. Предельным случаем структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора можно считать борный нанотубулен (БНТ), существующий в трех различных конфигурациях поверхности: гексагональной, триангулярной и альфаструктуройированной. Все типы БНТ обладают сорбционной активностью в отношении атомарного водорода, кислорода, фтора и хлора, при этом адсорбция водорода приводит к появлению положительно заряженного иона H<sup>+</sup> на поверхности и позволяет использование нанотрубок в качестве элементов наноэлектроники с протонной проводимостью, осуществляющейся по одному из двух механизмов перемещения – прыжковому или эстафетному. Структурное модифицирование гексагональной БНТ добавлением атомов бора в центры одних гексагонов с образованием триангулярного вида поверхности или удалением части атомов В из центров триангулярных БНТ с образованием альфа-структуройированного вида поверхности повышает ее сорбционную активность, что выражается в увеличении энергии адсорбции атомов для модифицированных нанотрубок. Таким образом, заданное структурное модифицирование борных нанотрубок может являться одним из способов управления их сорбционной активностью.

6. Анализ механизмов адсорбции атомов водорода, кислорода, фтора и хлора на внешней поверхности боронитридных нанотрубок, которые можно считать случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота, для четырех вариантов расположения атомов (над атомом бора, над центром связи B - N, над атомом азота, над центром BN-гексагона) показал, что при расположении атомов газовой фазы над атомом азота, как правило, образуется метастабильный комплекс. Стабильное соединение образуется лишь при расположении атомов кислорода и хлора над серединой связи B – N, для атома фтора – над атомом бора, для атома водорода – над атомом азота.

Невозможно проникновение атомов водорода в полость боронитридных нанотрубок через границу, модифицированную атомами водорода, что связано, очевидно, с кулоновским отталкиванием между внедряющимся атомом водорода и водородами, замыкающими границу тубуленов. Внедрение остальных атомов в полость нанотрубок довольно большого диаметра (12, 0) приводит либо к образованию метастабильного состояния (для кислорода и фтора), либо вообще не происходит (для хлора).

7. Границное модифицирование полубесконечных углеродных нанотрубок (6, 6) и (6, 0) атомами кислорода (мостиковыми и замещающими атомы углерода нанотрубки в граничных состояниях), гидроксильными и аминными группами влияют на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость: группы OH и NH<sub>2</sub> обеспечивают эффективное заполнение тубуленов атомами и молекулами водорода за счет возникающих сил электростатического взаимодействия, то есть подобное граничное модифицирование способствует усилинию внутренней сорбционной активности УНТ, в отличие от случая модифицирования границы нанотрубки атомами кислорода, при котором внедряющемуся атому водорода необходимо преодолеть потенциальный барьер, находящийся практически на границе трубки, и затем оказаться в метастабильном состоянии в полости тубуленов. Тем не менее, разность высот потенциальных

барьеров для случая функционализации границы нанотрубки тремя атомами кислорода и случая внедрения атома водорода в гранично-немодифицированную УНТ составляет  $\Delta_1 = 1,2$  эВ, а разность высот для случая функционализации границы шестью атомами О и немодифицированной УНТ  $\Delta_2 = 2,5$  эВ. То есть, можно утверждать, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути водорода при его движении в полость нанотрубки.

8. Модификация границы УНТ карбоксильной группой  $-\text{COOH}$ , аминогруппой  $\text{NH}_2$  или нитрогруппой  $\text{NO}_2$  позволяет создать нанотубулярную систему, которая может быть использована для создания чувствительных химически активных зондов, представляющих собой полупроводниковые сенсорные системы с граничной модификацией, которые могут вступать в качестве острия кантилевера атомно-силового микроскопа. Носителем заряда в такой нанотубулярной системе выступает электрон, поставляемый присоединенными функциональными группами. Подобные системы оказываются сенсорно активными в отношении щелочных металлов лития, натрия, калия, причем модифицированные наносистемы и металлы взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. Этот факт доказывает возможность создания сенсорного датчика на основе гранично-модифицированной углеродной нанотрубки многократного использования, в котором изменение ее электрических свойств, которые могут быть зафиксированы, обеспечивается изменением числа носителей при взаимодействии с идентифицируемыми атомами. Такой датчик будет обладать селективностью: энергии взаимодействия сенсорной полупроводниковой наноструктуры с разными атомами и ионами неодинаковы, поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов.

Таким образом, одним из способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов является способ их граничного модифицирования, при этом наибольшей чувствительностью в отношении щелочных металлов является нанотрубка, модифицированная аминогруппой. Этот способ делает возможным создание чувствительных сенсорных устройств с соответствующие системами усиления сигнала на основе углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной карбоксильной, аминной или нитрогруппами. Присутствие металлов будет определяться изменением потенциала, величина которого может быть определена по значению энергии взаимодействия нанотубулярной системы и металла.

9. Возможна граничная модификация карбоксильной группой гексагональных борных и боронитридных нанотрубок, обладающих стабильными полупроводниковыми свойствами, независящими от их типов, диаметров и хиральности, в отличие от углеродных нанотрубок, чьи проводящие характеристики зависят от этих параметров, что приведет к созданию фрагмента сенсорного устройства, которое будет обладать чувствительностью в отношении металлов лития, натрия, калия и магния, в том числе входящих в состав солей и щелочей.

10. Граничная модификация боронитридных нанотруб цианогруппой (CN) может осуществляться с образованием двух типов конфигураций: BCN, когда присоединяется к граничному атому бора, ориентируясь атомом углерода, и BNC, когда присоединяется к атому бора, ориентируясь атомом азота, причем сорбционная активность данной модифицированной системы зависит от варианта ориентации группы CN относительно границы нанотрубки. Наилучшей способ модифицирования, дающий лучший сенсорный отклик зондовой наносистемы на присутствие атомов газовой фазы H, O, F, Cl и металлических атомов Li, Na, Mg, K, продемонстрирован при ориентации группы с образованием конфигурации BNC. То есть, выбирая различные варианты расположения функциональной группы

относительно границы боронитридной нанотрубки можно управлять сорбционной активностью подобных тубулярных наносистем.

11. Поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки карбоксильной или аминной группами позволяет создать новую наносистему, которая может быть использована в качестве активных зондов, представляющих собой элементы полупроводниковых сенсорных систем, чувствительных к присутствию металлических частиц. При этом благодаря вандерваальсовому взаимодействию между зондовой тубулярной системой и идентифицируемыми металлами такой зонд может быть многократно использован, в то время как наличие химической связи (как в случае немодифицированного тубулена) привело бы к разрушению сенсора в процессе его эксплуатации.

Поверхностно-модифицированные нанотубулярные системы могут быть применены при создании сенсоров в виде активных пластин, поверхность которых покрыта модифицированными углеродными нанотрубками. В этом случае отклик системы обеспечивается суммарным откликом всей поверхности на наличие атомов или ионов щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей. Сенсоры, создаваемые по предложенному механизму, будут способны обнаруживать сверхмалые количества вещества, вплоть до присутствия атомов, что открывает широкий спектр возможностей их применения в биологии, химии, медицине и т.д.

12. Бороуглеродные ВС3 нанотрубки, поверхность которых модифицирована карбоксильной группой, могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств для идентификации определенного набора элементов, в том числе, щелочных металлов, наличие которых устанавливается по изменению потенциала в сенсорной системе. При взаимодействии сенсора с металлом электронная плотность смещается к

карбоксилированной нанотубулярной системе и, как следствие, число носителей заряда в модифицированной нанотубулярной системе возрастает, что приводит к изменению ее электронных (проводящих) свойств. Рассматриваемое сенсорное устройство будет иметь особую селективность, определяемую энергией его взаимодействия с различными элементами, соответствующую различному отклику системы на их присутствие.

13. При изучении механизмов поверхностного модифицирования однослойных боронитридных нанотрубок аминогруппой, цианогруппой, карбоксильной группой, гидроксильной группой и группой ацилхлоридов были исследованы варианты присоединения выбранных функциональных групп к атомам бора и азота поверхности нанотрубки, а также способ присоединения групп к середине связи В - N. Обнаружено, что практически для всех выбранных функциональных групп более предпочтительным с энергетической точки зрения является присоединение к атому бора поверхности боронитридной нанотрубки. Такая избирательность может быть объяснена с помощью теории граничных орбиталей: высшая занятая молекулярная орбиталь функциональной группы взаимодействует с нижней вакантной молекулярной орбиталью боронитридной нанотрубки, представленной атомом бора. Наилучшей стабильностью, с точки зрения энергии, обладает комплекс «боронитридная нанотрубка – группа CN». Обнаружен перенос электронной плотности от атомов функциональных групп к боронитридной нанотрубке, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины заряда. Это соответственно увеличивает число носителей в созданной сенсорной системе.

14. На основании изучения механизмов взаимодействия этанола, нормального пропанола, изопропанола, изобутанола, бутанола-2, третбутианола с однослойными УНТ малого диаметра, что является определяющим фактором высокой эффективности процесса сорбции больших органических молекул на поверхности УНТ, происходящего при

реализации одноцентрового нормального взаимодействия, обеспечивающего возможность множественной адсорбции молекул, с использованием активных центров молекул – атомов кислорода гидроксильной группы при ее диссоциации по связи С - Н и радикальных атомов водорода, доказана сорбционная активность нанотруб в отношении органических молекул. Молекула этанола не адсорбируется на поверхности УНТ, что доказывает селективность сорбционной активности нанотрубок.

Экспериментально подтвержденная сорбционная активность УНТ в отношении спиртов может быть использована при создании сенсоров, чувствительных к наличию в жидких и газовых средах органических молекул.

15. Модификация поверхности углеродных нанотрубок некоторыми полимерами или их мономерами (этилена, пропилена, винилхлорида, бутилметакрилата, метилметакрилата) осуществляется за счет реализации механизма сорбции на внешней поверхности УНТ с использованием активных центров мономеров, что приводит к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

Экспериментальные исследования электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» и расчеты по выполненным измерениям ширины запрещенной зоны материала доказали, что модификация диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового материала, обладающего полупроводящими свойствами.

16. Можно выделить три основных способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств: способ структурного модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, в том числе замещающими атомами бора и азота, способ граничного модифицирования нанотрубок отдельными атомами и

функциональными группами, способ поверхностного модифицирования тубуленов функциональными группами, активными молекулами и фрагментами полимеров. Каждый из этих способов может существенно изменять сорбционную способность нанотрубок и их проводимость, что позволяет определяться с выбором варианта модифицирования в зависимости от задач идентификации материалов и отдельных элементов при выполнении исследований с использованием сенсорных устройств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito R. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. - London: Imperial College Press, 1999. - 251 p.
2. Harris P. J. F. Carbon nanotubes and relative structures. New materials of twenty-first century. - New York: Cambridge University Press, 1999. - 336 p.
3. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. - Berlin: Springer-Verlag, 2000. - 464 p.
4. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. - 456 с.
5. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение углеродных нанотруб. - М.: БИНОМ, 2010. - 488 с.
6. Запороцкова И.В. Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов // Нанотехника. – 2005. - № 4. - С. 21 – 30.
7. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
8. Ахмадишина К.Ф. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок/ Ахмадишина К.Ф., Бобринецкий И.И., Комаров И.А., Маловичко А.М., Неволин В.К., Петухов В.А. // Российские нанотехнологии. - 2013. - Т. 8, № 11-12. - С. 35-39.
9. Wei-De Zhang and Wen-Hui Zhang. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors // Journal of Sensors [электронный ресурс]. vol. 2009, Article ID 160698, 16 pages, 2009. URL: <https://doi.org/10.1155/2009/160698>.
10. Chopra S. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia / Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A.M. // Appl. Phys. Lett. - 2002. - V. 80. P. 4632.
11. Ghosh S. Carbon nanotube flow sensors / Ghosh S., Sood A.K., Kumar N. // Science. - 2003. - V. 299. № 5609. - P. 1042-1044.

12. Kim S. N. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules / Kim S. N., Rusling J. F., Papadimitraopoulos F. // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. №. 20. – P. 3214—3228
13. Cao Q. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects / Q. Cao, J. A. Rogers // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. №. 1. – P. 29—53
14. Указ Президента РФ от 01.12.2016 г. № 642 [Электронный ресурс] – Режим доступа - <http://kremlin.ru/acts/bank/41449/page/1>
15. Чернозатонский Л. А. Новые баррелены и тубулены из бора / Л. А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, Б.И. Якобсон // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. - Т. 87. №. 9. – С. 575–579.
16. Boustani I. New Boron Based Nanostructured Materials / I. Boustani [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P.3176.
17. Meng X. M. Boron nanowires synthesized by laser ablation at high temperature / X. M. Meng [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 370. – P. 825–828.
18. Tang, H. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding in boron sheets / H. Tang, S. Ismail-Beigi // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 115501-115504.
19. Ciuparu D. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes / D. Ciuparu [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 3967—3969.
20. Loiseau A. BNNT with reduced numbers of layers synthesized by arc-discharge / A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, G. Hug, H. Pascard // *Phys. Rev. Lett.* – 1996 – V. 76. – P. 4737-4740.
21. Fuentes G. G. Formation and electronic properties of BC<sub>3</sub> single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G. G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, M. Knupfer [et al] // *Phys. Rev. B.* [Электронный ресурс] - 2004. - V. 69. - № 24. - P. 245403 DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403.
22. Запороцкова И.В. Строение и свойства композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2014. - 438 с.

23. Buzea, C. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity / C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie // *Biointerphases*. – 2007. - V. 2. - №4. – P. MR17–MR71.
24. McGovern C. Commoditization of nanomaterials / C. McGovern, *Nanotechnol. Percept.* – 2010. – V.6. - № 3. – P. 155–178.
25. Klaessig F. Current Perspectives in Nanotechnology Terminology and Nomenclature. / F. Klaessig, M. Marrapese, S. Abe // *Nanotechnology Standards*. Springer. New York. – 2011. - P. 21–52.
26. Yin Y. The chemistry of functional nanomaterials / Y. Yin, D. Talapin // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. - № 7. – P. 2484–2487.
27. Sanchez C. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market / C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. - № 2. – P. 696–753.
28. Pereira C. Designing novel hybrid materials by one-pot condensation: from hydrophobic mesoporous silica nanoparticles to superamphiphobic cotton textiles / C. Pereira, C. Alves, A. Monteiro, C. Magén, A.M. Pereira, A. Ibarra, M.R. Ibarra, P.B. Tavares J.P. Araújo, G. Blanco, J.M. Pintado, A.P. Carvalho, J. Pires, M.F.R. Pereira, C. Freire // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 – 2011. V. 3. - №7. – P. 2289–2299.
29. Ribeiro L.S. Silica nanoparticles functionalized with a thermochromic dye for textile application s/ L.S. Ribeiro, T. Pinto, A. Monteiro, O.S.G.P. Soares, C. Pereira, C. Freire, M.F.R. Pereira // *J. Mater. Sci.* – 2013. - V. 48. - № 14. - P. 5085–5092.
30. Yuan C. Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications / C. Yuan, H.B. Wu, Y. Xie, X.W. Lou // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. - № 6. – P. 1488–1504.
31. Schaudel B. Spirooxazine and spiropyran-doped hybrid organic–inorganic matrices with very fast photochromic responses / B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J.A. Delaireb // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7. - № . – P. 61–65.

32. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – V. 363. № 6430. – P. 603–605.
33. Novoselov K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, A.A. Firsov // Nature. 2005. – V. 438. - № 7065. – P. 197–200.
34. Geim A.K. Graphene: status and prospects / A.K. Geim // Science. – 2009. – V. 324. - № 5934- P.1530–1534.
35. Geim A.K. The rise of graph / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – V.6. - № 3. – P. 183–191.
36. Eivazzadeh-Keihan Reza. Carbon based nanomaterials for tissue engineering of bone: Building new bone on small black scaffolds: A review / Reza Eivazzadeh-Keihan, Ali Maleki, Miguel de la Guardia, Milad Salimi Bani, Karim Khanmohammadi Chenab, Paria Pashazadeh-Panahi, Behzad Baradaran, Ahad Mokhtarzadeh, Michael R. Hamblin. Carbon based nanomaterials for tissue engineering of bone: Building new bone on small black scaffolds: A review//Journal of Advanced Research. – 2019. - V. 18. – P. 185–201.
37. Gadielli Srinivas. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation / Srinivas Gadielli, Zheng Xiao Guo. // Progress in Materials Science. -2015. - V. 69. – P. 1–60.
38. Jariwala D. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing / D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam // Chem. Soc. Rev. 2013. – V. 42. - № 7. – P. 2824–2860.
39. Lee C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme / C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // Science. – 2008. – V. 321. - № 5887. – P. 385–388.
40. Stankovich S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.S. Ruoff // Nature. – 2006. – V. 442. - № 7100. – P. 282–286.

41. Krolow M.Z. Synthesis and Characterization of Carbon Nanocomposites / M.Z. Krolow, C.A. Hartwig, G.C. Link, C.W. Raubach, J.S.F. Pereira, R.S. Picoloto // 3, *NanoCarbon*. – 2011. Springer Berlin Heidelberg – 2013. – V. 3. – P. 33–47.
42. Feng Y.Y. A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite / Y.Y. Feng, X. Zhang, Y. Shen, K. Yoshino, W. Feng // *Carbohydr. Polym.* – 2012. – V. 87 №1. – P. 644–649.
43. Zhai F. Graphene-based chiral liquid crystal materials for optical applications / F. Zhai, Y.Y. Feng, K. Zhou, L. Wang, Z.G. Zheng, W. Feng // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – V.7. – P. 2146–2171.
44. Zhao L. Carbon nanotubes grown on electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers via chemical vapor deposition / L. Zhao, Y. Li, Y. Zhao, Y.Y. Feng, W. Feng, X.Y. Yuan // *Appl. Phys. A*. – 2012. – V.106. №4. – P. 863–869.
45. Lv P. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers / P. Lv, Y.Y. Feng, P. Zhang, H.M. Chen, N. Zhao, W. Feng // *Carbon*. – 2011. – V.49. №14. – P. 4665–4673.
46. Wang X. Synthesis of PANI nanostructures with various morphologies from fibers to micromats to disks doped with salicylic acid / X. Wang, Y. Li, Y. Zhao, J. Liu, S. Tang, W. Feng // *Synth. Met.* – 2010. – V.160. №18. – P. 2008–2014.
47. Wang X. Uniform TiO<sub>2</sub>–PANI composite capsules and hollow spheres / X. Wang, S. Tang, C. Zhou, J. Liu, W. Feng // *Synth. Met.* – 2009. – V.159. №18. – P. 1865–1869.
48. Feng W. Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization / W. Feng, X.D. Bai, Y.Q. Lian, J. Liang, X.G. Wang, K. Yoshino // *Carbon*. – 2003. – V.41. №8. – P. 1551–1557.
49. Dong L.Q. Azobenzene based solar thermal fuels design, properties, and applications / L.Q. Dong, Y.Y. Feng, L. Wang, W. Feng // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – V. 47. №19. – P. 7339–7368.

50. Feng W. Luo, W. Feng, Y.Y. Photo-responsive carbon nanomaterials functionalized by azobenzene moieties: structures, properties and application // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. №20. – P. 6118–6134.
51. Zhang F. Stress-sensitive thermally conductive elastic nanocomposite based on interconnected graphite-welded carbon nanotube sponges / F. Zhang, Y.Y. Feng, M.M. Qin, T.X. Ji, F. Lv, Z.Y. Li, L. Gao, P. Long, F.L. Zhao, W. Feng // *Carbon*. – 2019. – V. 145. – P. 378–388.
52. Wang W.Z. Asymmetric selfsupporting hybrid fluorinated carbon nanotubes/carbon nanotubes sponge electrode for high-performance lithium-polysulfide battery / W.Z. Wang, Y. Li, Y.Y. Feng, J. Han, F. Zhang, P. Long, W. Feng // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 349. – P. 756–765.
53. Lv P. High-performance electrochemical capacitors using electrodeposited MnO<sub>2</sub> on carbon nanotube array grown on carbon fabric / P. Lv, P. Zhang, Y.Y. Feng, Y. Li, W. Feng, J. Electacta // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 78 №9. – P. 515–523.
54. Feng Y.Y. Organic solar cells using few-walled carbon nanotubes electrode controlled by the balance between sheet resistance and the transparency / Y.Y. Feng, X. Ju, W. Feng, H. Zhang, Y. Cheng, J. Liu, F. Akihiko, O. Masanori, K. Yoshino // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94 №12. – P. 90.
55. Wang X. Uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–PANI/PS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres / X. Wang, S. Tang, J. Liu, Z. He, L. An, C. Zhang, J. Hao, W. Feng // *J. Nanoparticle Res.* – 2009. – V. 11. - №4. – P. 923–929.
56. Feng Y.Y., Zhang, X., Feng, W. Near-infrared optical response of a naphthalocyanine/few-walled carbon nanotube hybrid // *Org. Electron.* – 2010. – V. 11. №6. – P. 1016–1019.
57. Sanchez C. Optical properties of functional hybrid organic–inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. №23. – P. 1969–1994.

58. Jiang H., Ma, J., Li, C. Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24 №30. – P. 4197–4202.
59. Saito R. Electronic structure of graphene tubulrne based on C60 / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Phys.Rev. B.* – 1992. - V. 3. №46. - P.1804
60. Ebbesen T.W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio // *Nature*. – 1996. - V.382. - P. 54
61. Tasis D. Chemistry of carbon nanotubes / D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. №3. – P. 1105–1136.
62. Balasubramanian, K., Burghard, M., Chemically functionalized carbon nanotubes // *Small*. – 2005. – V. 1. №2. – P. 180–192.
63. Li Z. Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications / Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng // *Composites Science and Technology*. - 2019. - V. 179. - P. 10-40
64. Karousis N., Tagmatarchis, N., Tasis, D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. №9. – P. 5366–5397.
65. Khabashesku Valery N., Pulikkathara, M.X. Chemical modification of carbon nanotubes // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 16. №2. – P. 61–66.
66. Yan Y. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications / Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.X. Xiao, H.B. Yang, B. Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 46. №29. – P. 3295–3346.
67. Tasis D. Chemistry of carbon nanotubes / D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. №3. – P. 1105–1136.
68. Feng Y.Y. Room temperature purification of few-walled carbon nanotubes with high yield / Y.Y. Feng, H. Zhang, Y. Hou, T.P. Mcnicholas, D. Yuan, S. Yang, L. Ding, W. Feng // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. №8. – P. 1634–1638.

69. Li Y. Progress of synthesizing methods and properties of fluorinated carbon nanotubes / Y. Li, Y.F. Chen, Y.Y. Feng, S.L. Zhao, L. Peng, X.Y. Yuan, W. Feng // Sci. China Technol. Sci. – 2010. – V. 53. №5. – P. 1225–1233.
70. Feng, W. Perylene derivative sensitized multiwalled carbon nanotube thin film / W. Feng, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino // Carbon. – 2005. – V. 43. №12. – P.2501–2507.
71. Feng Y.Y. Selective electroless coating of palladium nanoparticles on metallic single-walled carbon nanotube / Y.Y. Feng, P. Lv, X. Zhang, Y. Li, W. Feng // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. №8. – P. 83101–83110
72. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
73. Anjum H. A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes / H. Anjum, K. Johari, N. Gnanasundaram, M. Ganesapillai, A. Arunagiri, I. Regupathi, M. Thanabalan // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 277. – P. 1005-1025.
74. Fiyadh Saadi. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes / Saadi Fiyadh, Mohammed Abdulhakim AlSaadiad, Wan Zurina, Jaafar Mohamed, Khalid Al Omar, Sabah Saadi Fayaed, Nuruol Syuhada, Mohd Lai, Sai Hin, Ahmed El. //Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 230. - № 1. – P. 783-793.
75. Gil A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes / A. Gil, L. Santamaría, S.A. Korili. // Colloid and Interface Science Communications. – 2018. – V. 22. – P. 25-28.
76. Feng Yulong. Adsorption equilibrium of hydrogen adsorption on activated carbon, multi-walled carbon nanotubes and graphene sheets / Yulong Feng, Ji Wang, Yujun Li, Qingrong Zheng. // Cryogenics. – 2019. – V. – P. 36-42.
77. Petrushenko I.K. Physical adsorption of hydrogen molecules on single-walled carbon nanotubes and carbon-boron-nitrogen heteronanotubes: A comparative DFT study / I.K. Petrushenko, K.B. Petrushenko // Vacuum. – 2019. – V. 167. - P. 280-286.

78. Hosseini-Dastgerdi Zeinab. An experimental and modeling study of asphaltene adsorption by carbon nanotubes from model oil solution / Zeinab Hosseini-Dastgerdi, Seyyed Salar Meshkat // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 174. – P. 1053-1061.
79. Li Hao. Adsorption of bisphenol A on dispersed carbon nanotubes: Role of different dispersing agents / Hao Li, Chaoxian Wei, Di Zhang, Bo Pan. // Science of The Total Environment. – 2019. – V. 655. – P. 807-813.
80. Kong J. Nanotube molecular wires as chemical sensors / J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai / Science. – 2000. – V. 287. – P. 622–625.
81. Shimizu Y. Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors. Y. Shimizu, M. Egashira // MRS Bull – 2013. – V. 24. – P. 18–24.
82. Evans G.P.; Buckley, D.J.; Adedigba, A.-L.; Sankar, G.; Skipper, N.T.; Parkin, I.P. Controlling the Cross-Sensitivity of Carbon Nanotube-Based Gas Sensors to Water Using Zeolites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 28096–28104.
83. Li, J. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection / J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan // *Nano Lett* – 2003. – V. 3. – P. 929–933.
84. Collins P.G. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, D. A. Zettl // Science. – 2000. – V. 287. – P. 1801–1804.
85. Huang C. Three-terminal CNTs gas sensor for N<sub>2</sub> detection / C. Huang, B. Huang, Y. Jang, M. Tsai, C. Yeh // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 872–1875.
86. Ding D. Hydrogen sensors based on aligned carbon nanotubes in an anodic aluminum oxide template with palladium as a top electrode / D. Ding, Z. Chen, S. Rajaputra, V. Singh // *Sens. Actuators B Chem.* – 2007. - V. 124. – P. 12–17.
87. Penza M. Metal-modified and vertically aligned carbon nanotube sensors array for landfill gas monitoring applications / M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, E. Serra // *Nanotechnology*. – 2010. - V. 21. – P. 105501.

88. Kauffman D.R. Understanding the sensor response of metal-decorated carbon nanotubes / D.R. Kauffman, D.C. Sorescu, D.P. Schofield, B.L. Allen, K.D. Jordan, A. Star // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 958–963.
89. Leghrib R. Room-temperature, selective detection of benzene at trace levels using plasma-treated metal-decorated multiwalled carbon nanotubes / R. Leghrib, A. Felten F. Demoisson, F. Reniers, J.-J. Pireaux, E. Llobet // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 3477–3484.
90. Abdelhalim A. Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles / A. Abdelhalim, M. Winkler, F. Loghin, C. Zeiser, P. Lugli, A. Abdellah // *Sens. Actuators B Chem.* – 2015. – V. 220. – P. 1288–1296.
91. Evans G.P. Controlling the Cross-Sensitivity of Carbon Nanotube-Based Gas Sensors to Water Using Zeolites / G.P. Evans, D.J. Buckley, A.-L. Adedigba, G. Sankar, N.T. Skipper, I.P. Parkin // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 28096–28104.
92. Wei B.-Y. A novel  $\text{SnO}_2$  gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature / B.-Y. Wei, M.-C. Hsu, P.-G. Su, H.-M. Lin, R.-J. Wu, H.-J. Lai // *Sens. Actuators B Chem.* – 2004. – V. 101. – P. 81–89.
93. Espinosa E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing / E. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet // *Sens. Actuators B Chem.* – 2007. – V. 127. – P. 137–142.
94. Nguyet Q.T.M. Ultrasensitive  $\text{NO}_2$  gas sensors using hybrid heterojunctions of multi-walled carbon nanotubes and on-chip grown  $\text{SnO}_2$  nanowires / Q.T.M. Nguyet, N.V. Duy, C.M. Hung, N.D. Hoa, N.V. Hieu // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – V. 112. – P. 153110.
95. Yang N. Carbon nanotube based biosensors / N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang // *Sens. Actuators B Chem.* – 2015. – V. 207. – P. 690–715.

96. Patolsky F. Electrical detection of single viruses / F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. - 2004. – V. 101. – P. 14017–14022.
97. Star A. Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices / A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner // Nano Lett. – 2003. – V. 3. – P. 459–463.
98. Villamizar R.A. Fast detection of *Salmonella Infantis* with carbon nanotube field effect transistors / R.A. Villamizar, A. Maroto, F.X. Rius, I. Inza, M.J. Figueras // Biosens. Bioelectron. – 2008. – V. 24. – P. 279–283.
99. Star, A. Electronic Detection of the Enzymatic Degradation of Starch / A. Star, V. Joshi, T.-R. Han, M.V.P. Altoé, G. Grüner, J.F. Stoddart // Org. Lett. – 2004. - V. 6. – P. 2089–2092.
100. Sharf T. Origins of Charge Noise in Carbon Nanotube Field-Effect Transistor Biosensors / T. Sharf, J.W. Kevek, T. DeBorde, J.L. Wardini, E.D. Minot // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – P. 6380–6384.
101. Lee J.U., Gipp, P.P., Heller, C.M. Carbon nanotube p-n junction diodes // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 145–147.
102. Lee J.U. Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – P. 073101.
103. Zhou C. Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes / C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai // Science. – 2000. – V. 290. – P. 1552–1555.
104. Chen H. Carbon Nanotube Schottky Photodiodes. In Nano Optoelectronic Sensors and Devices / H. Chen, N. Xi, K.W.C. Lai // William Andrew Publishing: Oxford, UK. – 2012. – P. 107–123.
105. Yang L. Efficient photovoltage multiplication in carbon nanotubes / L. Yang, S. Wang, Q. Zeng, Z. Zhang, T. Pei, Y. Li, L.-M. Peng // Nat. Photonics. - 2011. - V. 5. – P. 672–676.
106. Merchant C. The photoresponse of spray-coated and free-standing carbon nanotube films with Schottky contacts / C. Merchant, N. Marković // Nanotechnology. - 2009. - V. 20. – P. 175202.

107. Itkis M.E. Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films / M.E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R.C. Haddon // *Science*. – 2006. – V. 312. – P. 413–416.
108. Liu Y. Room temperature broadband infrared carbon nanotube photodetector with high detectivity and stability / Y. Liu, N. Wei, Q. Zeng, J. Han, H. Huang, D. Zhong, F. Wang, L. Ding, J. Xia, H. Xu // *Adv. Opt. Mater.* – 2016. – V. 4. – P. 238–245.
109. Del Gobbo, S. Carbon nanotube semitransparent electrodes for amorphous silicon based photovoltaic devices / S. Del Gobbo, P. Castrucci, M. Scarselli, L. Camilli, M. De Crescenzi, L. Mariucci, A. Valletta, A. Minotti, G. Fortunato // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. - V. 98. – P. 183113.
110. Aramo C. Large area CNT-Si heterojunction for photodetection. *Nucl. Instrum* / C. Aramo, M. Ambrosio, C. Bonavolontà, M. Boscardin, M. Crivellari, C. de Lisio, V. Grossi, P. Maddalena, M. Passacantando, M. Valentino // *Methods Phys. Res. Sect. A* - 2017. – V. 845. –P. 12–15.
111. Liu L., Zhang, Y. Multi-wall carbon nanotube as a new infrared detected material // *Sens. Actuators A Phys.* – 2004. – V. 116. – P. 394–397.
112. Afrin R. Synthesis of multiwalled carbon nanotube-based infrared radiation detector / R. Afrin, J. Khaliq, M. Islam, I.H. Gul, A.S. Bhatti, U. Manzoor // *Sens. Actuators A Phys.* – 2012. – V. 187. – P. 73–78.
113. Passacantando M. Photoconductivity in defective carbon nanotube sheets under ultraviolet–visible–near infrared radiation / M. Passacantando, F. Bussolotti, V. Grossi S. Santucci, A. Ambrosio, M. Ambrosio, G. Ambrosone, V. Carillo, U. Coscia, P. Maddalena // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 051911.
114. Robel I., Bunker, B.A., Kamat, P.V. Single-Walled Carbon Nanotube–CdS Nanocomposites as Light-Harvesting Assemblies: Photoinduced Charge-Transfer Interactions // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 2458–2463.
115. Li X., Jia, Y., Cao, A. Tailored single-walled carbon nanotube CdS nanoparticle hybrids for tunable optoelectronic devices // *ACS Nano.* – 2009. – V. 4. – P. 506–512.

116. Kongkanand A., Martínez Domínguez, R., Kamat, P.V. Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 676–680.
117. Scarselli M. Photoresponse from noble metal nanoparticles-multi walled carbon nanotube composites / M. Scarselli, L. Camilli, L. Matthes, O. Pulci, P. Castrucci, E. Gatto, M. Venanzi, M.D. Crescenzi // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 241113.
118. Zhou C. Plasmonic enhancement of photocurrent in carbon nanotube by Au nanoparticles / C. Zhou, S. Wang, J. Sun, N. Wei, L. Yang, Z. Zhang, J. Liao, L.-M. Peng // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – P. 103102.
119. Salvetat J.-P. Mechanical properties of carbon nanotubes / J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. Thomson, A. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 69. – P. 255–260.
120. Ebbesen T.W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio // *Nature*. – 1996. - V.382. - P. 54–56.
121. Gerlach C. Printed MWCNT-PDMS-composite pressure sensor system for plantar pressure monitoring in ulcer prevention / C. Gerlach, D. Krumm, M. Illing, J. Lange, O. Kanoun, S. Odenwald, A. Hübler // *IEEE Sens. J.* – 2015. – V. 15. – P. 3647–3656.
122. Nela L. Large-Area High-Performance Flexible Pressure Sensor with Carbon Nanotube Active Matrix for Electronic Skin / L. Nela, J. Tang, Q. Cao, G. Tulevski, S.-J. Han // *Nano Lett.* – 2018. – V. 18. – P. 2054–2059.
123. Gui X. Carbon nanotube sponges / X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 617–621.
124. Novikov S. Graphene based sensor for environmental monitoring of NO<sub>2</sub> / S. Novikov, N. Lebedeva, A. Satrapinski, J. Walden, V. Davydov, A. Lebedev // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – V. 236. – P. 1054–1060.
125. Hou P.-X., Liu, C., Cheng, H.-M. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 2003–2025.

126. Geier M.L. Solution-processed carbon nanotube thin-film complementary static random access memory / M.L. Geier, J.J. McMorrow, W. Xu, J. Zhu, C.H. Kim, T.J. Marks, M.C. Hersam // Nat. Nanotechnol. – 2015. – V. 10. - P. 944–948.
127. Brady G.J. Polyfluorene-Sorted, Carbon Nanotube Array Field-Effect Transistors with Increased Current Density and High On/Off Ratio / G.J. Brady, Y. Joo, M.-Y. Wu, M.J. Shea, P. Gopalan, M.S. Arnold // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – P. 11614–11621.
128. Si, J. Scalable Preparation of High-Density Semiconducting Carbon Nanotube Arrays for High-Performance Field-Effect Transistors / J. Si, D. Zhong, H. Xu, M. Xiao, C. Yu, Z. Zhang, L.-M. Peng // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – P. 627–634.
129. De Volder M.F.L. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications / M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart // Science. – 2013. - V. 339. – P. 535–539.
130. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. - Под ред. Дж. Сигала. Т. Т1, 2. - М.: Мирю, 1980. - С. 327.
131. Pople J. A., Beveridge, D.L. Approximate Molecular orbital Theory - McGraw-HILL BOOK COMPANY. New York. 1970. – P. 221.
132. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods, I. Method // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. - №2. – P. 209–220.
133. Dewar M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Aproximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.
134. Dewar M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.
135. Попл Дж. Квантово-химические модели // Успехи физических наук – 2002. - Т. 172. - № 3. С. 349 – 356.
136. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // Phys. Rev. - 1965. - V. 140. - P. A1133-A1138.

137. Beckstedte M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics / M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // Comp. Phys. Commun. - 1997. - V. 107. - P. 187-205.
- 138 Perdew J.P. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B - 1981. - V. 23. - P. 5048-5079.
139. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. - 1988. - V. 38. - P. 3098 -3100.
140. Perdew J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. - 1986. - V. 34. - P. 7406-7406.
141. Fuchs M., Scheffler. M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // Computer Physics Communications. - 1999. - V. 119. - P. 67-98.
142. Rassolov V.A. 6-31G\* basis set for third-row atoms / V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A.J. Curtiss // Comp. Chem. - 2001. - V. 22. - P. 976–984.
143. Curtiss, L.A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms / L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 109. - P. 7764–7776
144. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. - Л.: ЛГУ, 1982. - 280 С.
145. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. Сер. Строение молекул и химич. связь. - 1984. - Т.9. - С. 161
146. Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А., Кузовков В.Н., Тале И.А., Шлюгер А.Л. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. - Рига: Зинатне, 1991. - 382 С.

147. Chen Z. Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study / Z. Chen, S. Nagase, A. Hirsch, R.C. Haddon, W. Thiel, P.R. Schleyer // *Angew. Chem.* – 2004. – V. 116. – P. 1578–1580.
148. Dinadayalane T.C. Leszczynski, J. Stone–Wales defects with two different orientations in (5, 5) single-walled carbon nanotubes: a theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 434. P. 86–91.
149. Budyka M.F. Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes / M.F. Budyka, T.S. Zyubina, A.G. Ryabenko, S.H. Lin, A.M. Mebel // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 407. P. 266–271.
150. Bauschlicher C.W.; Ricca, J.A. Binding of NH<sub>3</sub> to graphite and to a (9, 0) carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 115409.
151. Walch S.P. On the reaction of N and O atoms with carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. –V. 374. – P. 501–505
152. Прокофьева Е.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / Е.В. Прокофьева, Запороцкова И.В., Запороцкова (Борознина), Н.П. Прокофьева О.Ю., Борознин С.В. // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. – 2010. – Т. 13. - № 4. - С. 87-95.
153. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела // Ленинград: ЛГУ. - 1982. - С. 280
154. Дьячков П. Н. Полуэмпирические и неэмпирические методы квантовой химии в теории фуллеренов и нанотрубок // *Журнал неорганической химии*. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 101-119.
155. Захарова Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов / Г.С. Захарова [и др.]. Екатеринбург : УрОРАН, 2005. – С. 243.
156. Запороцкова И.В., Борознин С.В., Крутояров А.А., Прокофьева Е.В., Запороцкова (Борознина) Н.П. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов роста // *Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы*

развития в условиях Волгоградской области. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, (Волгоград, 17-18 декабря 2009 г) – Волгоград, 2009ю - С. 207 – 212

157. Запороцкова И.В. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, А.А. Крутояров, Е.В. Прокофьева, Симунин М.М, Запороцкова (Борознина) Н.П. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. -2010. - № 4. - С. 59 – 62.

158. Борознин С.В. Особенности электронно-энергетического строения бороуглеродных нанотрубок типа «кресло» / И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Н.П. Борознина // В сборнике Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник 3-й международной научно-практической конференции в 2-х томах. – 2017. – С. 213-218

159. Zaporotskova I.V. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes / Boroznin S.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V. // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2013. - V. 5. № 11. - P. 1195-1200

160. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskov P.A. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg, June 30 - July 03) - St. Petersburg, 2015. - P. 186.

161. Boroznin S.V., Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V. Sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31 (Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015) – Barcelona, 2015. – P. 366.

162. Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Polikarpova (Boroznina) N.P. Investigation of sorption processes of the surface of BC<sub>x</sub> nanotubes // Nanoscience

& nanotechnology 2015. 16<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract (Italy, Frascati 28 September – 2 October 2015). - Italy, Frascati, 2015. – P.136.

163. Zaporotskova I.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, N.P. Polikarpova (Boroznina) // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. - V. 7. №1. – P. 93-98.

164. Prokofyeva E.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskova (Boroznina) N.P. MNDO-based investigation of capillary effect during penetration of elementary hydrogen into single-wall carbon nanotubes // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers (St.-Peterburg, July 1 - July 6, 2007). St.-Peterburg, 2007. – P. 68.

165. Борознин С.В., Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Запороцков П.А. Теоретическое моделирование механизмов внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок // Современная химическая физика. XXVIII Симпозиум. Сборник тезисов (Туапсе, 19 - 30 сентября 2016г.)ю - Туапсе, 2016. - С. 166.

166. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1984. – С. 463.

167. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Sorption properties of carbon nanotubes with different concentration of boron impurities // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts (Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015) – Barcelona, 2015. – P. 366

168. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Influence of the boron impurities on the physical-chemical properties and electronic structure of boron-carbon nanotubes // Nanoscience & nanotechnology 2018. International Workshop on Nanotechnology. Book of abstract (Italy, Frascati, 18 – 20 December 2018) – Frascati, 2018. – P. 9

169. Zaporotskova I.V. Investigation of the sorption properties of carbon nanotubes with different boron impurity contents / I.V. Zaporotskova, S.V.

- Boroznin, N.P. Polikarpova (Boroznina) // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. - V. 7. №1. – P. 93-98.
170. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Comparative analysis of interaction of carbon nanotubes modified with functional groups // 13 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017 (St-Petersburg, Russia, 1-7 июля 2017) – Санкт-Петербург, 2017. – С. 267
171. Запороцкова (Борознина) Н.П., Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок / Н.П. Запороцкова (Борознина), Е.В. Прокофьев, И.В. Запороцкова, О.Ю. Прокофьева, С. В. Борознин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2010. – Т. 13. № 4. - С. 87-95.
172. Поликарпова (Борознина) Н.П. Бороуглеродные нанотрубки, модифицированные атомами щелочных металлов / Н.П. Поликарпова (Борознина), С.В. Борознин, Е.В. Борознина, И.В. Запороцкова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Труды XI Международной научной конференции (Курск, 13 – 14 мая 2014) – Курск, 2014. - с. 277-279
173. Polikarpova (Boroznina) N.P. Boron-carbon Nanotube Modification Using Alkaline Metal Atoms / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, I.V. Zaporotskova // JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS. - 2014. - Vol. 6. № 3. - P. 03006-1 – 03006-2
174. Polikarpova (Boroznina) N.P. Research into boron-carbon nanotube modified by alkaline metal atoms / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, O.A. Davletova, I.V. Zaporotskova // COMPUTER MODELLING & NEW TECHNOLOGIES. – 2015. – V. 19. №1A. – P. 15-18
175. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V. Vnutrenyaya i vneshnyaya metallizaciya borouglerekodnyh nanotrub. [Internal and external metallization of boron-carbon nanotubes] / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V. // MATERIALS of IX International conference «Efficient use of resources and environmental

protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials» (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, May 20-23, 2015) - Ust-Kamenogorsk, 2015. - P. 178-185

176. Поликарпова (Борознина) Н.П. О взаимодействии бороуглеродных нанотруб с металлами / Н.П. Поликарпова (Борознина), С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, П.А. Запороцков // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015, - Т. 18. - № 2. С. 20-24.

177. Поликарпова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Борознина Е.В., Запороцкова И.В. Бороуглеродные нанотрубки, модифицированные атомами щелочных металлов // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Труды XI Международной научной конференции (Курск, 13 – 14 мая 2014г.). – Курск, 2014. - С. 277-279.

178. Polikarpova (Boroznina) N.P. Boron-carbon Nanotube Modification Using Alkaline Metal Atoms / N.P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina // Journal of nano- end electronic physics. - 2014. - V. 6. - № 3. – P. 03006-1 – 03006-2.

179. Polikarpova (Boroznina) N.P. Research into boron-carbon nanotube modified by alkaline metal atoms / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, E.V. Boroznina, O.A. Davletova // Computer modelling & new technologies. – 2015. – V. 19(1A). – P. 15-18.

180. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Kozhitov. L.V. Vnutrenyaya i vneshnyaya metallizaciya borouglerekodnyh nanotrub. [Internal and external metallization of boron-carbon nanotubes] // MATERIALS of IX International conference «Efficient use of resources and environmental protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and

- analytical systems for materials and nano-materials», Part 1. (Ust-Kamenogorsk. Kazakhstan, 20-23 may, 2015). - Ust-Kamenogorsk, 2015. - P. 178-185.
181. Поликарпова (Борознина) Н.П. О взаимодействии бороуглеродных нанотруб с металлами / Н.П. Поликарпова (Борознина), С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, П.А. Запороцков // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015, - Т. 18. - № 2. – С. 20-24.
182. Поликарпова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Двужилов И.С. Бороуглеродные нанотрубки типа ВС: электронно-энергетическое строение и стабильность // Современная химическая физика. XVII Симпозиум. Сборник тезисов (Туапсе 20 сентября - 1 октября 2015 г.). – Туапсе, 2015. - С. 198.
183. Поликарпова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Шанаев И.А. Исследование сорбционных процессов газофазных атомов на поверхности ВС нанотруб // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции. Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО «Университетская книга», в 2-х томах, ТОМ 1. (Курск, 24-26 ноября 2015 г.). - Курск, 2015. – С. 118-123.
184. Polikarpova (Boroznina) N.P. Investigation of the Gas Atoms Interaction with BC Nanotube / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, I.V.Zaporotskova, I.V. Shanaev // Journal of nano- end electronic physics. – 2015. – V. 7. - №4. – P. 04060 (3pp).
185. Запороцкова И.В. Борные нанотрубки: структура и свойства. Волгоград, изд-во ВолГУ. – 2014 С.
186. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Perevalova E.V. Boron nanotubes and their properties: semiempirical investigation // The 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformation. Program and Abstract book. (Prague, Czech republic, 7-11 september, 2009). - Prague, Czech republic, 2009. – P. 68.
187. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V. Boron nanotubes and its properties: semiempirical investigations // 3<sup>rd</sup> International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2010). Congress

- Center of Cassis, French Riviera. (France, Marseille, 28 June – 2 July 2010). - France, Marseille, 2010. – P. 137-138.
188. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V. Boron nanotubes: structure and properties // Nanoscience & nanotechnology 2010. Frascati National Laboratories INFN (Frascati, 20 – 23 September 2010. – Italy, Frascati, 2010. P. 70 – 72.
189. Zaporotskova (Boroznina) N.P. Boron nanotubes and their properties: semiempirical investigation / N.P. Zaporotskova (Boroznina), I.V. Zaporotskova E.V. Perevalova // ESOMAT 2009 [электронный ресурс] Article available at <http://www.esomat.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/esomat/200902037>
190. Perevalova E.V., Zaporotskova N.P., Zaporotskova I.V. The adsorption properties of boron nanotubes// Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, July 6 - July 10, 2009, St.-Peterburg, p. 106
191. Polikarpova (Boroznina) N.P. Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity / N.P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. - V. 3. - № 6. P. 850-855.
192. Поликарпова (Борознина) Н.П. Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций / Н.П. Поликарпова (Борознина), И.В. Запороцкова, Д.И. Поликарпов, С.В. Борознин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015. - Т. 18. - № 1. - С. 44-49.
193. Запороцкова И.В., Лебедев Н.Г., Запороцков П.А. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотруб: полуэмпирические исследования / И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев, П.А. Запороцков // Физика твердого тела – 2006. - Т. 48. - № 4. - С. 756 – 760.
194. Запороцкова (Борознина) Н.П., Перевалова Е.В., Запороцкова И.В. Протонная проводимость борных нанотруб // Сборник тезисов докладов участников третьего Международного форума по нанотехнологиям. – (Москва, 1 – 3 ноября 2010г.). - Москва, 2010 [электронный ресурс].

195. Запороцкова (Борознина) Н.П. Протонная проводимость нанотруб на основе бора / Н.П. Запороцкова (Борознина), Е.В. Перевалова, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2011. – Т. 14. - № 1. - С. 100-104.
196. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // – М.: Наука. – 1978. – С. 79.
197. Polikarpova (Boroznina) N.P. Kvantovoohimicheskii analiz vzaimodeistvia atomarnogo vodoroda s bornimi nanotrubkami razlichnih strukturnih modifikatsii [Quantum chemical analysis of the interaction of atomic hydrogen with boron nanotubes with different structural modifications] / N.P. Polikarpova (Boroznina), S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov // MATERIALS of IX International conference «Efficient use of resources and environmental protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», Part 1. (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 20-23 may, 2015). - Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2015. - Р. 185-191.
198. Поликарпова (Борознина) Н.П. Квантовохимический анализ взаимодействия атомарного водорода с борными нанотрубками различных структурных модификаций / Н.П. Поликарпова (Борознина), Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова, С. В. Борознин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015. - Т. 18. - № 1. - С. 44-49.
199. Поликарпова (Борознина) Н.П. Протонная проводимость борных нанотубулярных систем / Н.П. Поликарпова (Борознина), Д.И. Поликарпов, И.В. Запороцкова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - 2015. - Т. 18. - № 3. - С. 51-58.
200. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Polikarpov D.I., Zaporotskova I.V., D.E. Vilkeeva, S.S. Sokolova. Features adsorption of atomic hydrogen on bn-nanotubes surface with various modifications // 5 International Conference on

- NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014). (France, Marseille, 7 – 11 Jule 2014). – Marseille, 2014. P.198-199.
201. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. - № 11. – С. 1191–1231.
202. Cinke M. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes / M. Cinke [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 376. – P. 761.
203. Zaporotskova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Prokofyeva E.V. MNDO-based investigation of capillary effect during penetration of elementary hydrogen into single-wall carbon nanotubes // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers (St.-Peterburg, 1-6 July 2007). - St.-Peterburg, 2007. - P. 68
204. Запороцкова (Борознина) Н.П., Прокофьева Е.В., Запороцкова И.В. MNDO-исследование капиллярного эффекта при внедрении молекулярного водорода в однослойные углеродные нанотрубки // VI Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», СГУ (Саратов, 2-4 апреля, 2007гю.). - Саратов, 2007. – С.26.
205. Boroznina N.P. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, Y.N. Parkhomenko, L.V. Kozhitov // Modern Electronic Materials. – 2016. – V. 2. - № 4. – P. 95–105.
206. Борознина Н.П. Сенсорные свойства углеродных нанотрубок / Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов, Ю.Н. Пархоменко // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2017. - Т. 20. - № 1. - С. 5-21
207. Espinosa, E. H. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing / E. H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon,et al. // Sensors and Actuators B. - 2007. - V. 127, №. 1. - P. 137–142.
208. Wong, S.S. Covalently functionalized nanotubes as nanometer sized probes in chemistry and biology / S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Wooley, C.L. Cheung, C.M. Lieber // Nature. - 1998. – V.52. - P. 394.

209. Maklin, J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes / J. Maklin, T. Mustonen, K. Kordas, S. Saukko, G. Toth, J. Vahakangas // Physica Status Solidi B. - 2007. - V. 244. - № 11. - P. 4298.
210. Zaporotskova, I.V. Sensor Activity of Carbon Nanotubes with a Boundary Functional Group / I.V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova (Boroznina), D. E. Vil'keeva // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2013. - V. 5, № 11. - P.1169-1173.
210. Zaporotskova, I.V. About boundary modification of nanotube systems by carboxile group / I.V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova (Boroznina), A.V. Shkodin, D.I. Polikarpov, D.E. Vi'lkeeva // Nanoscience & nanotechnology 2013. 14<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology, Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract (Italy, Frascati, 30 September – 4 October 2013). – Italy, Frascati, 2013. - P. 52-53.
212. Поликарпова (Борознина), Н.П. Запороцкова И.В., Вилькеева Д.Э., Якушко Е.В. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной группой: теоретические исследования // Материалы X Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Алматы, Республика Казахстан, 5-7 июня 2013г.). - Алматы, Республика Казахстан, 2013. - С. 313- 319.
213. Polikarpova (Boroznina) N. P., Zaporotskova I.V., Vil'keeva D.E., Zaporotskova P.A. Sensor Activity of Carbon nanotubes // Nanoscience & nanotechnology 2012. 13<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract (Italy, Frascati, 1 – 4 October 2012). – Italy, Frascati, 2012. - P.109-110
214. Поликарпова (Борознина), Н.П. Карбоксилированные углеродные нанотрубки как активные компоненты сенсорных устройств / Н.П. Поликарпова (Борознина), И.В. Запороцкова, Д.Э. Вилькеева, П.А. Запороцков // Нанотехника. – 2013. – V. 33. - № 1. - С. 46 - 51

215. Polikarpova (Boroznina) N. P., Zaporotskova I.V., Vil'keeva D.E., Zaporotskov P.A. Sensor activity of carbon nanotubes with modification of carboxyl group // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts. (St. Petersburg, Russia, July 01-05, 2013). - St. Petersburg, Russia, 2013. - P. 122
216. Polikarpova (Boroznina) N. P., Zaporotskova I.V., Vil'keeva D. E., Zaporotskov P.A. Sensor activity of carbon nanotubes with boundary modification // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. (Paris, France, 9-13 September 2013). - Paris. France, 2013. - NST-P2-01
217. Polikarpova (Boroznina) N. P. Sensor properties of carboxyl-modifies carbon nanotubes / N. P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, D.E. Vilkeeva, D.I. Polikarpov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. - 2014. – V. 5. - № 1. – P. 101-106.
218. Запороцкова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В. Исследование сенсорных свойств углеродных нанотрубок // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области. Материалы Всероссийской научно-технической конференции (Волгоград, 10-11 декабря 2008г.). - Волгоград, 2008. - С. 92 – 100.
219. Запороцкова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В. Исследование сенсорных свойств углеродных нанотрубок с краевой функционализацией / Н.П. Запороцкова (Борознина), И.В. Запороцкова // Наноматериалы и нанотехнологии. Научный потенциал Волгоградской области. Информационно-аналитический сборник. – 2008. – Т. 176. - С. 137 - 143
220. Запороцкова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В. Исследование сенсорных свойств углеродных трубок / Сборник тезисов докладов участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. – (Москва, 6-8 октября 2009г.). Москва, 2009. - С. 485-486.
221. Kong J. Nanotube molecular wires as chemical sensors. / J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, et al. // Science. - 2000. - V. 287, - № 5453. - P. 622–625.

222. Tran T.H. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T.H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y.D. Lee, B.-K. Ju, // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2008. – V.129. – № 1. – P. 67–71.
223. Polikarpova (Boroznina) N. P., Vil'keeva D.E., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Sokolova S.S., Elbakyan L.S. The mechanism of amino group boundary functionalization of carbon nanotubes as method of design sensor devise / International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg, June 30 - July 03, 2015). St. Petersburg, 2015, - P. 217
224. Polikarpova (Boroznina) N. P., Vil'keeva D.E., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. Sensor activity of the amino group boundary-modified CNT to some metal atoms // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg, June 30 - July 03, 2015). St. Petersburg, 2015, - P. 220.
225. Polikarpova (Boroznina) N. P., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A., Boroznin S.V., Vilkeeva D.E. Investigation of carbon nanotubes modified by amino group // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. (Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015). - Barcelona, Spain, 2015. – P. 346.
226. Polikarpova (Boroznina) N. P., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A., Boroznin S.V. Investigation of sensor activity of the amino group boundary-modified CNT to some metal atoms // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts. (Barcelona, Spain, 31 Aug - 4 Sept 2015). - Barcelona, Spain, 2015. – P. 347.
227. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороткова И.В., Вилькеева Д.Э., Борознин С.В., Архарова И.В. Сенсорная активность гранично-модифицированной аминогруппой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов // Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе 20 сентября - 1 октября 2015г.). – Туапсе, 2015. - С. 172.

228. Борознина Н.П. О сенсорной активности углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами, в отношении щелочных металлов / Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова // Известия вузов. Материалы электронной техники. - 2016. - Т. 19. - № 4. – С. 204-209.
229. Борознина Н.П. Сенсорная активность гранично-модифицированной углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов / Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов // Журнал неорганической химии. – 2017. - V. 62. - No. 11. С. 1464–1469.
230. Boroznina N. P. Sensor Activity with Respect to Alkali Metals of a Carbon Nanotube Edge-Modified with Amino Group / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. - V. 62. - No. 11. - P. 1458–1463.
231. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. Study of sensor properties of the nanotubes modified by amine group // Nanoscience & nanotechnology 2015. 16<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract. (Italy, Frascati, 28 September – 2 October 2015). - Italy, Frascati, 2015, P.31.
232. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Vil'keeva D.E., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. Sensor activity of the nitro group modified carbon nanotube for some metal atoms / International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. (St. Petersburg, June 30 - July 03, 2015). - St. Petersburg, 2015. - P. 211.
233. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С.В., Архарова И.В., Запороцков П.А. Исследование сенсорных свойств углеродной нанотрубки, модифицированной нитрогруппой / Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2015г.). – Туапсе, 2015. - С. 149.
234. Поликарпова (Борознина) Н.П., Вилькеева Д.Э., Запороцкова И.В. Исследование свойств гранично-модифицированных углеродных нанотрубок

- / Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2015г.). – Туапсе, 2015.- С. 171
235. Chen, R. J. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes / R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, et al. // Applied Physics Letters. - 2001. - V. 79. - №. 14. - P. 2258–2260.
236. Nguyen, H.-Q. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation / H.-Q. Nguyen, J.-S. Huh // Sensors and Actuators B. - 2006. - V. 117. - №. 2. - P. 426–430
237. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. Investigation of the interaction mechanism between singlewalled carbon nanotubes modified with the functional nitro group and atoms of alkali metals // Nanoscience & nanotechnology 2015. 16<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology, (Italy, Frascati 28 September – 2 October 2015).. – Italy, Frascati, 2015. - P.135.
238. Бочков И.А. Электронное строение боронитридных нанотрубок, интеркалированных переходными металлами / И.А. Бочков, Е.П. Дьячков, П.Н. Дьячков // Журнал неорганической химии. - 2014. – Т. 59. - № 12. - С. 1701-1708.
239. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Polikarpov D.I., Vil'keeva D. E., Shkodin A.V. Features of boundary modification of nanotube systems with carboxyl group // IVC-19/ICN+T 2013 and partner conferences. (Paris. France, 9-13 September, 2013). Paris, 2013. - NST-P2-02
240. Поликарпова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Шкодин А.В., Вилькеева Д. Э. Особенности краевой модификации нанотрубочных систем карбоксильной группой // Материалы XIX Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. Том 1. (Москва, 18-22 февраля 2013г.). - Москва, 2013. - С. 38-39.
241. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Vi'lkeeva D.E., Shkodin A.V., Polikarpov D.I. About boundary modification of nanotube systems by

- carboxile group / Nanoscience & nanotechnology 2013. 14<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology. (Italy, Frascati, 30 September – 4 October 2013). – Italy, Frascati, 2013. – P. 52-53.
242. Polikarpova (Boroznina) N.P., Shkodin A.V., Zaporotskova I.V. About boundary functionalization of boron nitride nanotube by CN- and NH<sub>2</sub>-group / Nanoscience & nanotechnology 2013. 14<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology (Italy, Frascati, 30 September – 4 October 2013). – Italy, Frascati, 2013. - P.97-98.
243. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С.В., Запороцков П.А. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных аминогруппой / Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции (Курск, 24-26 ноября, 2015г.). - Курск, 2015. – С. 215-220.
244. Polikarpova (Boroznina) N.P. About Using Carbon Nanotubes with Amino Group Modification as Sensors / N.P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, P.A. Zaporotskov // Journal of nano- end electronic physics. – 2015. – V. 7. - №4. - 04089(3pp).
245. Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С. В., Запороцков П. А. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1. (Курск, 24-26 мая 2016г.). – Курск, 2016. - С. 48-53.
246. Борознина Н.П., Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, М.Б. Белоненко, И.В. Запороцкова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. – Т. 19. - № 2. – С. 26 – 32
247. Борознина Н.П., Запороцкова И.В. Сенсоры на основе гранично-модифицированных углеродных нанотрубок // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16). Труды международной научно-

технической конференции (Санкт-Петербург, 21-25 июня 2016 г.). - Санкт-Петербург, 2016. – С. 419-427

248. Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Борознини С.В., Запороцков П.А. Сравнительный анализ сенсорной активности модифицированных углеродных нанотрубок // Современная химическая физика. XXVIII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе, 19 - 30 сентября 2016г.). – Туапсе, 2016. -С. 167.

249. Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С.В., Запороцков П.А. Углеродные нанотрубки, модифицированные нитрогруппой как активные компоненты сенсорных устройств // Современная химическая физика. XXVIII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе, 19 - 30 сентября 2016г.). – Туапсе, 2016. -С. 168.

250. Boroznina N.P. Comparative analysis of sensor activity of carbon nanotubes modified with functional groups / N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. - № 3. – P. 03046.

251. Boroznina N.P. Modeling the Sensing Activity of Carbon Nanotubes Functionalized with the Carboxyl, Amino, or Nitro Group Toward Alkali Metals / N.P. Boroznina, I.V.Zaporotskova // Russian Microelectronics. – 2017. - V. 46, No. 8. - P. 580–584.

252. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Comparative analysis of interaction of carbon nanotubes modified with functional groups // 13 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017, (St-Petersburg, Russia. 1-7 jule 2017). - St-Petersburg, 2017. - P.267.

253. Boroznina N.P. Sensitivity of carboxyl-modified carbon nanotubes to alkaline metals / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. - № 1. - P. 79–84.

254. Boroznina N.P., Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.S. Dryuchkov // Chemosensors [электронный ресурс]. - 2019. – V. 7. - № 1.

255. Борознина Н.П., Сенсоры на основе углеродных нанотрубок, поверхностно-модифицированных аминогруппой, для идентификации металлов / Н.П. Борознина, И.В.Запороцкова, Е.В. Дрючков, С.В. Борознин // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. – Материалы XIII Международного симпозиума. – М.: РАН. - 2018. – С. 60-65.
256. Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Дрючков Е.С., Борознин С.В. Сенсоры на основе углеродных нанотрубок, поверхностно-модифицированных аминогруппой. для идентификации металлов // XIII Международный симпозиум "Фундаментальные и прикладные проблемы науки". (11-13 сентября 2018г.). - Миасс, Россия, 2018. - С. 60-66
257. Chen, R. J. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes / R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, et al. // Applied Physics Letters. - 2001. - V. 79, №. 14. - P. 2258–2260
258. Nguyen, H.-Q. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation / H.-Q. Nguyen, J.-S. Huh // Sensors and Actuators B. - 2006. - V. 117, №. 2. - P. 426–430
259. Rubio A. Formation and electronic properties of  $BC_3$  single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 69. - P. 245403.
260. Debnarayan J. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes / J. Debnarayan, C.-L. Sun, L.-C. Chen, K.-H. Chen // Progress in Materials Science. - 2013. - V. 58. - P. 565
261. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. on the possibility of creating sensors based on surfacecarboxylated boron-carbon nanotubes: computer modeling / International Scientific – Practical Conference « Information innovative technologies» (Prague, 23-27 april 2018). – Prague, 2019. P. 306-310.
262. Борознина Н.П. О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок / Н.П.

- Борознина, И.В. Запороцкова, С. В. Борознин, Л. В. Кожитов, А.В. Попкова // Журнал неорганических химиию – 2019. – Т. 64. - № 1. – С 1-6.
263. Boroznina N.P. On the Practicability of Sensors Based on Surface-Carboxylated Boron–Carbon Nanotubes / N.P. Boroznina, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov, A.V. Popkova // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. V. 64. - № 1. – P. 74-78.
264. Wu X. J. Chemical functionalization ob boron-carbon nanotubes with NH<sub>2</sub> and amino functional groups / X. J. Wu, W. An, and X. C. Zeng, J. Am // Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 12001-6.
265. Wu X.J. Hydrogen adsorption on zigzag (8,0) boron nitride nanotubes / X. J. Wu, J. L. Yang, J.G. Hou, and Q.S. Zhu // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. - P 8481.
266. Zhou Z. Reducced Li diffusion barrier in composite BC<sub>3</sub> nanotubes / Z. Zhou, J.J. Zhao, Z.F. Chen, V.R. Schleyer [et. al.]// J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 13363-13369.
267. Zhi C. Y. Engineering of electronic structure of boron-nitride nanotube by covalent functionalization // C.Y. Zhi, Y. Bando, C.C. Tang, D. Golberg // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74. – P. 153413.
268. Li Y. F. Functionalization of BN nanotubes with dichlorocarbenes / Y. F. Li, Z. Zhou, and J. J. Zhao // Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – P. 015202
269. Polikarpova (Boroznina) N.P. D.I. Polikarpov, Zaporotskova I.V., D.E. Vilkeeva, S.S. Sokolova, Boroznin S.V. Features adsorption of atomic hydrogen on bn-nanotubes surface with various modifications // 5 International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014). (France, Marseille, 7 – 11 Jule 2014). – France, Marseille, 2014. - P.198-199.
270. Zhou Z. Reducced Li diffusion barrier in composite BC<sub>3</sub> nanotubes / Z. Zhou, J.J. Zhao, Z.F. Chen, V.R. Schleyer [et. al.]// J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 13363-13369.

271. Wu X.J. Hydrogen adsorption on zigzag (8,0) boron nitride nanotubes / X. J. Wu, J. L. Yang, J.G. Hou, and Q.S. Zhu // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. - P 8481.
272. Zaporotskova I.V. The Research of Mechanism of the Interaction of Fullerene and Cycloheximide for the Explanation of Positive Influence C60 to the Processes of Restoration of Spatial Memory. / I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. – 2004. - V. 12. - No 1. - P. 381 - 386.
273. Запороцкова И.В. Исследование механизма положительного влияния фуллерена на процессы восстановления пространственной памяти / И.В. Запороцкова, Л.А. Чернозатонский // Вестник новых медицинских технологий. – 2005. - Т. 12. № 2. - С. 117 – 118.
274. Запороцкова И.В. Углеродные нанотрубки – новый материал для очистки водно-этанольных смесей от изомеров пропанола / И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова (Борознина), Д.И. Поликарпов // Журнал общей химии. - 2013. - Т. 83. - №. 8. - С. 1372–1377.
275. Запороцкова (Борознина) Н.П. Исследование влияния углеродных нанотруб на процесс очистки спиртосодержащих жидкостей / Н.П. Запороцкова (Борознина), И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова, Е.В. Перевалова, А.Ю. Степанова С.В. Борознин, А.В. Марутич // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2009-2010. - № 4. - С. 42 - 51.
276. Поликарпова (Борознина) Н.П. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей / Н.П. Поликарпова (Борознина), И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2011. - Вып. 5. - С.106-110.
277. Поликарпова (Борознина) Н.П. Фильтр на основе углеродных нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей./ Н.П. Поликарпова (Борознина), И.В. Запороцкова, Т.А. Ермакова, П.А. Запороцков // Вестник

Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2012. - Вып. 6. - С. 75-80.

278. Поликарпова (Борознина) Н.П., Ермакова Т.А. Квантово-химические исследования сорбционной активности углеродных нанотруб в отношении молекул органических спиртов // Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-17. (Екатеринбург, 25 марта-1 апреля 2011г.). – Екатеринбург, 2011. - С. 584-585.
279. Zaporotskova I.V. Polikarpova (Boroznina) N.P., Ermakova T.A. Investigation of carbon nanotube activity to heavy organic molecules // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers (St.-Peterburg, 4-8 July, 2011). - St.-Peterburg, 2011. - P. 157.
280. Zaporotskova I.V., Polikarpova (Boroznina) N.P., Ermakova T.A., Polikarpov D.I. Active properties of nanotubular carbon structures with respect to heavy organic molecules. // Nanoscience & nanotechnology 2011. Frascati National Laboratories INFN. (Frascati, 19 – 24 September 2011). – Frascati, 2011. - P.101.
281. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Ермакова Т.А. Использование углеродного наноматериала для очистки спиртосодержащих жидкостей // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Том 2: Химия и технология материалов включая наноматериалы (Волгоград, 25 – 30 сентября 2011г.). – Волгоград, 2011. - С. 293.
282. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Поликарпов Д.И. Использование углеродных нанотрубок как материала для очистки спиртосодержащих жидкостей // Химия поверхности и нанотехнология. Труды пятой Всероссийской конференции (с международным участием) (.- Петербург, Хилово, 24-30 сентября 2012г.). - С.-Петербург, Хилово, 2012. - С. 144-145.
283. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova, I.V., Polikarpov D.I., Ermakova T.A. Carbon nanotubes as a new material for the purification of alcohol-containing liquids // Fundamental and applied NanoElectroMagnetics, FANEM'12. Conference proceedings (Belarus, Minsk, 22-25 may 2012). - Belarus, Minsk, 2012. - P. 45.

284. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова, И.В., Поликарпов Д.И. Углеродные нанотрубки - новый материал для очистки водно-этанольных смесей // The proceeding of X International Conference “Advanced technologies, equipment and analytical systems for material science and nanomaterials”. Материалы X Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Алматы, Республика Казахстан, 5-7 июня 2013г.). - Алматы, Республика Казахстан, 2013. - С. 322- 328.
285. Поликарпова (Борознина) Н.П. Компьютерное моделирование взаимодействия тяжёлых органических спиртов с однослойными углеродными нанотрубками / И.В. Запороцкова, Н.П. Поликарпова (Борознина), Т.А. Ермакова, В.В. Яцышен // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. - 2012. – Т. 19. - № 3. - С.137-145.
286. Запороцкова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Крутояров А.А., Прокофьева Е.В. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов роста // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области. Материалы Всероссийской научно-технической конференции (Волгоград, 17-18 декабря 2009г.). Волгоград, 2009. - С. 207 – 212.
287. Запороцкова И.В. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / С.В. Борознин, И.В. Запороцкова, А.А. Крутояров, Е.В. Прокофьева, Симунин М.М, Запороцкова (Борознина) Н.П. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. -2010. - № 4. - С. 59 – 62.

288. Wang C. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. Review / C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu // Prog.Polym.Sci. - 2004. - V. 29. - P. 1079–1141.
289. Coleman J.N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko // Carbon. – 2006. - V. 44. - № 9. - P. 1624–1652.
290. Brent Carey J. Observation of Dynamic Strain Hardening in Polymer Nanocomposites / J. Brent Carey, K. Prabir Patra, G. Glaura Silva, M. Pulickel Ajayan // ACS Nano – 2011. – V. 5. - № 4. – P. 2715–2722.
291. Zhou Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes–polyethylene oxide films for toluene vapor detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // Sens. Actuators B. - 2014. - V. 191. - P. 24–30.
292. Zhou, Y. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes–polyethylene oxide films for toluene vapor detection / Y. Zhou, Y. Jiang, G. Xie, X. Du, H. Tai // Sens. Actuators B: Chem. - 2014. - Vol. 191. - P. 24–30.
293. Polikarpova (Boroznina) N.P., Elbakyan L.S, Zaporotskova I.V. The polymers filled eith carbon nanotubes as new materials in stomatology // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts (Pisa, 16 – 21 June, 2013). – Pisa, 2013. - P30-31.
294. Поликарпова (Борознина) Н.П. Теоретические исследования полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида, армированных углеродными нанотрубками / Н.П. Поликарпова (Борознина), А.А. Крутойаров, И.В. Запороцкова // Перспективные материалы. – 2015. - № 3. С. 5 – 12.
295. Polikarpova (Boroznina) N.P. Adsorption of polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride monomer units on the single-walled carbon nanotube surface / N.P. Polikarpova (Boroznina), A.A. Krutoyarov, I.V. Zaporotskova // Computer modelling & new technologies. – 2015. – V. 19. - № 1. – P. 19-22.

296. Поликарпова (Борознина) Н.П. Борознин С.В., Запороцкова И.В. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза этанола // Учебно-методическое пособие. - Волгоград: изд-во ВолГУ. - 2015. - С. 20.
297. Boroznina N.P. Physical and chemical properties of primers with functional additive based on carbon nanotubes / N.P. Boroznina, I.V. Zaporotskova, I.S. Dvuzhilov, Y.V. Dvuzhilova, S.V. Boroznin // NBI Technologies. - 2018. - V. 12. - №3. - P. 48-53.
298. Элбакян Л.С. О возможности создания полимерных нанокомпозитов на основе метакриловой кислоты путем их армирования углеродными нанотрубками / Н.П. Поликарпова (Борознина), Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Евразийский Союз ученых. – 2014. – V. 10. - С. 39 – 42
299. Элбакян Л.С. Нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: некоторые электрофизические исследования / Н.П. Поликарпова (Борознина), Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова, М.Б. Белоненко // Перспективные материалы. – 2017. - № 4. – С. 16-22.
300. Шалимова К. В. Физика полупроводников: Учебник. 4 е изд. — СПб.: Издательство «Лань», 2010. — 400 с.
301. Харламов А.А. Специальный физический практикум. Ч.2. - М.: изд-во МГУ. - 1977. - С. 237-245.
302. Polikarpova (Boroznina) N.P. Carbon Nanotubes as a New Material for the Purification of Alcohol-Containing Liquids / N.P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, T.A. Ermakova, D.I. Polikarpov // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2012. - V. 4. - № 11. - P. 1044-1049
303. Polikarpova (Boroznina) N.P. Carbon nanotubes, new material for purification of water–ethanol mixtures from isomers of propanol / N.P. Polikarpova (Boroznina), I.V. Zaporotskova, T.A. Ermakova, D.I. Polikarpov // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. - V. 83. - No. 8. – P. 1601–1606.

304. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Добрынин А.Я., Серова М.В., Ермакова Т.А., Давлетова О.А. Использование углеродного наноматериала для очистки питьевой воды / В книге «На стыке наук» физико-химическая серия. Международная научная интернет-конференция [электронный ресурс]. – 2015. - С. 94-95.
305. Поликарпова (Борознина) Н.П., Запороцкова И.В., Добрынин А.Я., Серова М.В., Ермакова Т.А., Давлетова О.А. Исследование сорбционного взаимодействия углеродного наноматериала с примесями питьевой воды / 10 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Уральское объединение РАН. – 2016. – С. 269.
306. Борознина Н.П. Запороцкова И.В. Нанотехнологии и наноинженерия: современное состояние и перспективы развития. Учебное пособие для обучающихся по направлению подготовки «Наноинженерия» // ВОЛГОГРАД: Изд-во ВолГУ. – 2016. - 176 с.
307. Polikarpova (Boroznina) N.P., Davletova O.A., Zaporotskov P.A, Zaporotskova I.V. Structure and characteristics of pyrolyzed polyacrylonitrile with vacancies // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts(Pisa, 16 – 21 June, 2013). – Pisa, 2013. – P. P7-98
308. Борознина Н.П. сенсорное устройство на основе пиролизованного полиакрилонитрила для определения углекислого газа / Н.П. Борознина, Н.А. Аникеев, И.В. Запороцкова // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10, Иннов. деят. - 2016. – Т. 23. - №4. - С. 30-39
309. Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Сонькин В.С., Попкова А.В., Борознин С.В., Шадринов А.В. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов // ВОЛГОГРАД: Изд-во ВолГУ – 2017. - 650 с.
310. Какорина О.А., Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С.В., Кислова Т.В. Пиролизованный полиакрилонитрил, допированный атомами переходных металлов железа, кобальта и меди: структура и электронно-энергетическое строение // II Международная Научно-практическая школа-

конференция «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение» (Звенигород, 23-27 октября 2017 г.). - Звенигород, 2017. - С. 101-102.

311. Борознина Н.П., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Муратов Д.Г., Попкова А.В., Косушкин В.Г. Физические методы синтеза металлических наночастиц сплавов и композиционных материалов на основе переходных металлов // Учебное пособие. - Волгоград : Изд-во ВолГУ. - 2018. – 337 С.

312. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Computer modeling of the hydrogenation process for boron containing nanotube // International Scientific – Practical Conference INFORMATION INNOVATIVE TECHNOLOGIES (Prague, 23-27 april 2018.). – Prague, 2018. - P.481-485.

313. Борознина Н.П., Борознин С. В., Запороцкова И.В., Игнатов В.В. Исследование процесса зависимости миграции вакансий от концентрации примесей атома бора в углеродных нанослоях // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1. (Курск, 24-26 мая 2016г.). - Курск, 2016. - С. 61-70

314. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Vacancy transport properties in boron-carbon BC<sub>3</sub> nanotubes // Information Innovative Technologies: Materials of the International scientific – practical conference. – 2018. – P. 310-315.

315. Поликарпова (Борознина) Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Двужилов И.С. Исследование процессов переноса вакансии как базовый механизм ионной проводимости в BC<sub>3</sub> нанотрубках типа arm-chair // Современная химическая физика. XXVII Симпозиум. Сборник тезисов. (Туапсе , 20 сентября - 1 октября 2015 г.). – Туапсе, 2015. - С. 197.

316. Polikarpova (Boroznina) N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Research of the vacancy migration process dependence on the substitution of boron in carbon nanolayers // International Conference Advanced Carbon Nanostructures

ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg, June 30 - July 03, 2015). - St. Petersburg, 2015. - P. 222.

317. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskov P.A., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Vacancy transport properties in carbon arm-chair nanotubes with boron impurities BC3 type // 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017 (St-Petersburg, 1-7 jule 2017). - St-Petersburg, 2017. - P.270.

318. Boroznina N.P. Research of the Vacancy Migration Process on the Surface of BC Nanolayer / N.P.Boroznina, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. - №2. – P. 02034-1 - 02034-2.

319. Polikarpova (Boroznina) N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Zaporotskov P.A. Research of sensor activity of the nitro group modified carbon nanotube to some metal atoms // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts (Barcelona, 31 Aug - 4 Sept 2015). – Barcelona, 2015. - P. 343.

320. Борознина Н.П., Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных нитрогруппой / Н.П. Борознина, И.В. Запороцкова, М.Б. Белоненко, И.В. Запороцкова // Известия Юго-западного государственного университета. Серия Техника и технологии. - 2016. – Т. 19. - № 2. – С. 26 – 32

321. Борознина Н.П., Двужилов И.С., Двужилова Ю.В., Белоненко М.Б. Трехмерные предельно-короткие оптические импульсы в неоднородной среде углеродных нанотрубок в оптическом резонаторе // 9 Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2017)ю Сборник тезисов (Светлогорск, 22-28 сентября, 2017). – Светлогорск, 2017. – С. 89-90.

322. Boroznina N.P. Three-dimensional few-circle optical pulses in the inhomogeneous environment of carbon nanotubes in an optical resonator / N.P. Boroznina, I.S. Dvuzhilov, Y.V. Dvuzhilova, M.B. Belonenko, I.V. Zaporotskova // The European Physical Journal Conferences – 2017. - V.161. P.02008

323. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V. Hydrogenization of carbon nanotubes with boron impurities // 13 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017 (St-Petersburg, 1-7 jule 2017). - St-Petersburg, 2017. - P.255.
324. Борознина Н.П. Спектроскопические методы исследования. Учебное пособие / ВОЛГОГРАД: Изд-во ВолГУ – 2017. - 176 с.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному консультанту доктору технических наук, профессору Кожитову Льву Васильевичу за большое внимание и интерес к работе докторанта, необходимые консультации и огромное человеческое участие. Хочется также выразить искреннюю благодарность своей семье и коллективу соавторов за помощь и моральную поддержку.