



www.volsu.ru

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.3.5>

УДК 66.01

ББК 24.35



ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИТРОГРУППОЙ БОРОУГЛЕРОДНЫЕ BC_5 НАНОТРУБКИ КАК ЭЛЕМЕНТ СЕНСОРНОГО УСТРОЙСТВА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор, директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Евгений Сергеевич Дрючков

Ассистент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Мария Федоровна Чешева

Ассистент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дарья Александровна Звонарева

Ассистент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

© Запороцкова И.В., Дрючков Е.С., Чешева М.Ф., Звонарева Д.А., 2021

Аннотация. Проблема модификации бороуглеродных нанотрубок (БУНТ) функциональными группами актуальна в связи с интенсивным развитием наноиндустрии, в частности, нано- и микроэлектроники. Так, например, модифицированная нанотрубка может быть использована в качестве элемента сенсорного устройства для обнаружения микроколичеств различных веществ, в частности, металлов, входящих в состав солей и щелочей. В работе обсуждается возможность создания высокоэффективного сенсора, использующего в качестве чувствительного элемента однослойные бороуглеродные нанотрубки, поверхность которых модифицирована функциональной нитрогруппой $-\text{NO}_2$. Выполнены квантово-химические исследования процесса присоединения нитрогруппы к внешней поверхности однослойной БУНТ типа (6, 6), доказавшие возможность модифицирования БУНТ и образование связи между группой $-\text{NO}_2$ и атомом углерода поверхности нанотрубки. Представлены результаты компьютерного моделирования процесса взаимодействия поверхностно-модифицированной бороуглеродной нанотрубки с атомами щелочных металлов (литий, натрий, калий). Исследовано сенсорное взаимодействие модифицированной бороуглеродной наносистемы с выбранными атомами металлов, доказавшее возможность проведения идентификации этих атомов с использованием нанотубулярной системы, которая может выступать в качестве элемента сенсорного устройства. При взаимодействии с атомами щелочных металлов в комплексе «БУНТ+ NO_2 » увеличивается число основных носителей, обусловленное переносом электронной плотности от атомов металла к модифицированной БУНТ. Результаты, излагаемые в данной статье, были получены с использованием модели молекулярного кластера и расчетного метода DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (валентно-расщепленный базисный набор 6-31G).

Ключевые слова: бороуглеродная нанотрубка, сенсорные свойства, функциональная нитрогруппа, модель молекулярного кластера, щелочные металлы, теория функционала плотности, квантово-химические исследования.

Область материаловедения, включающая в себя нано- и микроэлектронику, является центром внимания современных исследователей. Одним из наиболее интересных и востребованных материалов сегодняшней электроники является уникальный наноматериал – углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие необычными оптическими, электрическими, механическими и химическими свойствами [1–4]. Используя возможности модифицирования нанотрубок, в том числе различными функциональными группами, можно создавать системы с новыми характеристиками, что приводит к расширению перечня областей их применения, например, в микроэлектронике [5–6], вычислительной технике [7–8], лекарственной терапии [9], электрохимических биосенсорах [10] и химических датчиках [11–12]. Можно предположить, что использование модифицированных УНТ в качестве сверхчувствительного элемента позволит создавать сенсорные датчики, значительно превосходящие другие устройства аналогичного размера [13–15].

Однако в настоящее время активному изучению в кругу исследователей подлежат возможности модификации не только углеродных нанотрубок, приводящих к прогнозируемому изменению их свойств, но и наноструктур, в которых поверхностные атомы углерода частично заменяются иными атомами. Среди различных легирующих элементов электрон-дефицитный бор (В) считается перспективным кандидатом на эффективное химическое легирование углеродных материалов, поскольку он имеет только три валентных электрона, что позволяет ему функционализировать химически инертную структуру углерода sp^2 , а также выступать в качестве катализаторов для электрохимических применений. Наноструктуры, легированные бором, именуются бороуглеродными нанотрубками (БУНТ). Они были получены путем замены атомов углерода на атомы бора в потоке тяжёлого бесцветного газа трихлорида бора в первом десятилетии XXI века [16]. Полученная таким образом нанострук-

тура оказалась не только стабильным полупроводником, но и превзошла углеродные нанотрубки по сорбционным свойствам [17]. Такие исследования позволяют говорить о том, что подобные наноструктуры способны к их применению в качестве сверхминиатюрных устройств, а именно сенсорных датчиков. В работе [18] проведены квантово-химические расчеты, нацеленные на исследование возможности создания сенсорных устройств как на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок типа BC_3 , а также проведен сравнительный анализ эффективности сенсорных свойств углеродных нанотрубок при допировании их поверхности атомами бора и модификацией аминной функциональной группой [19]. Результаты этих исследований открывают перед исследователями новые горизонты в изучении подобных наноструктур. То есть расширяются возможности использования тубуленов в качестве элементов сенсорных наноразмерных устройств.

В представляемой работе приводятся результаты теоретического исследования взаимодействия между БУНТ, поверхностно-модифицированной нитрогруппой, и атомами щелочных металлов (литий, натрий, калий), подлежащими инициализации, которые могут входить в состав солей и щелочей. Исследовано сенсорное взаимодействие модифицированной бороуглеродной наносистемы с атомами металлов. Для выполнения квантово-химических расчетов была использована модель молекулярного кластера и расчетный метод

DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (валентно-расщепленный базисный набор 6-31G) [20].

В качестве объекта исследования был выбран молекулярный кластер однослойной бороуглеродной нанотрубки типа «armchair» (6, 6) с замкнутыми псевдоатомами водорода границами во избежание влияния краевых эффектов.

Моделирование процесса модифицирования бороуглеродной нанотрубки осуществлялось следующим образом: нитрогруппа $-NO_2$, ориентированная атомом азота к поверхности БУНТ, приближалась к атому углерода поверхности, а затем к атому бора, находящимся примерно посередине трубки, с шагом $0,1 \text{ \AA}$ (рис. 1). Движение нитрогруппы осуществлялось вдоль перпендикуляра, проведенного к продольной оси нанотрубки и проходящего через выбранный атом углерода, а затем через атом бора. На каждом шаге регистрировалась энергия взаимодействия между группой и нанотрубкой. На основании полученных в ходе расчетов данных были построены зависимости энергий взаимодействия комплекса от расстояния между атомами углерода и бора поверхности БУНТ и атомом N нитрогруппы как в случае приближения функциональной группы к атому углерода поверхности, так и к атому бора, также расположенному на поверхности БУНТ. Минимальное значение энергии на этих энергетических кривых соответствует случаю, когда происходит образование связи между группой и нанотрубкой.

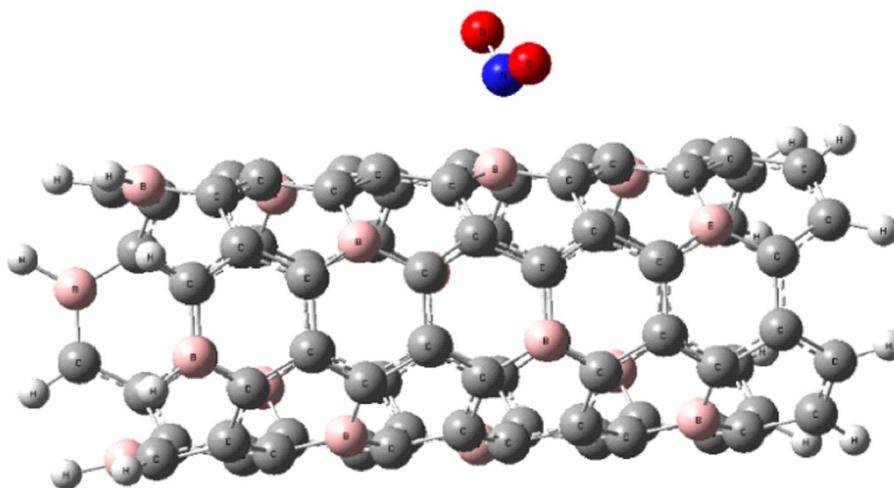


Рис. 1. Кластерная модель БУНТ с поверхностной модификацией функциональной нитрогруппой

Моделирование процесса взаимодействия уже модифицированной БУНТ с атомами щелочных металлов (литий, натрий, калий) проводилось по тому же принципу, что и модификация трубки нитрогруппой. Выбранные атомы литий, натрий или калий приближались к одному из атомов кислорода функциональной группы с шагом $0,1 \text{ \AA}$ вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси нанотрубки и проходящей через атом кислорода нитрогруппы, на каждом шаге фиксировалась энергия взаимодействия, а затем строилась энергетическая кривая процесса. Минимум на кривой свидетельствовал о реализации взаимодействия между модифицированной нанотубулярной системой и атомом металла на определенном расстоянии.

Процесс сканирования произвольной воображаемой поверхности, содержащей атомы Li, Na, K, для определения сенсорной чувствительности наносистемы «БУНТ+NO₂» моделировался движением каждого из атомов щелочных металлов вдоль прямой, параллельной

поверхности нанотрубки с функциональной группой, находящейся на расстоянии взаимодействия, определенном на предыдущем этапе исследования. Атом металла последовательно перемещался от одного атома кислорода к другому атому O группы. Модель такого процесса представлена на рисунке 2. Наличие сенсорной чувствительности комплекса в отношении указанных атомов фиксировалось минимумом на кривой, которую можно назвать кривой сенсорного взаимодействия.

Проанализировав энергетическую кривую взаимодействия, полученную в результате расчетов процесса модифицирования бороуглеродной нанотрубки нитрогруппой, было установлено, что между БУНТ и -NO₂ образовалась связь на расстоянии $1,9 \text{ \AA}$, при присоединении группы к атому углерода, и $1,8 \text{ \AA}$ при присоединении к атому бора. Энергия взаимодействия комплекса в первом случае равна $0,65 \text{ эВ}$, во втором – $0,72 \text{ эВ}$ (рис. 3). Подобная связь доказывает возможность моди-

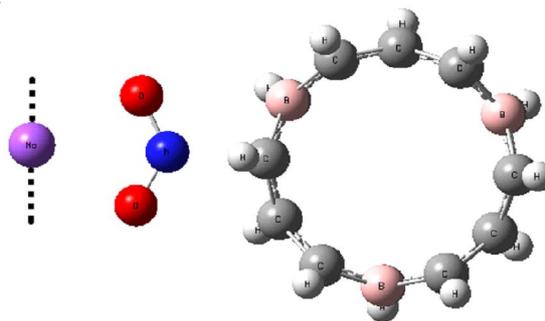


Рис. 2. Модель сканирования произвольного участка воображаемой поверхности, содержащей атом натрия Na, бороуглеродной нанотрубки, модифицированной нитрогруппой

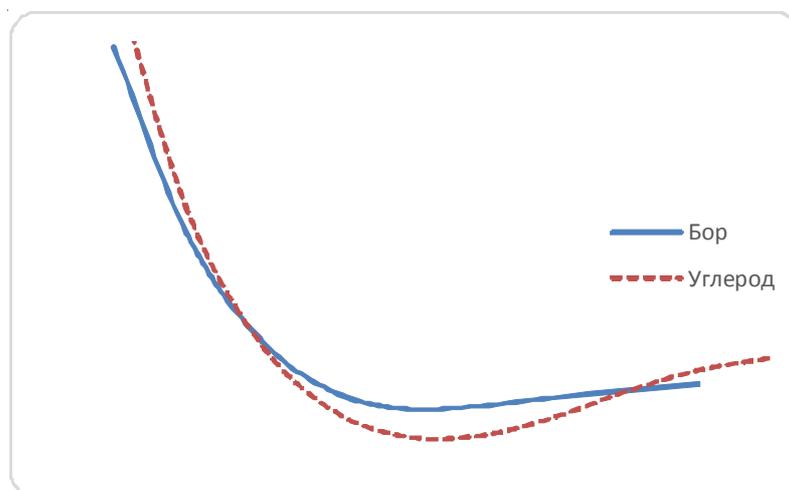


Рис. 3. Энергетическая кривая взаимодействия БУНТ с нитрогруппой

фикации поверхности БУНТ функциональной нитрогруппой с образованием стабильного комплекса «БУНТ+ NO_2 », который может быть использован в качестве элемента сенсорного устройства.

Выполненные расчеты процесса взаимодействия комплекса «БУНТ+ NO_2 » с атомами щелочных металлов позволили построить профили поверхности, отражающие потенциальную энергию сложной системы «БУНТ+ NO_2 – атом металла» (рис. 4). Анализ энергетических кривых установил, что поверхностно-модифицированная нанотрубка чувствительна к выбранным металлам: минимум на кривых иллюстрирует взаимодействие атома с системой «БУНТ+ NO_2 ». При этом кривые взаимодействия качественно подобны как в случае модифицированной функциональной группы на атом углерода поверхности трубки, так и в случае модификации на атом бора. Некоторые характеристики взаимодействия исследуемых атомов щелочных металлов и модифи-

цированной нанотрубки, а именно энергии взаимодействия и расстояния взаимодействия, приведены в таблице 1.

Анализ результатов процесса сканирования воображаемой модельной поверхности, содержащей атомы калия, лития или натрия, установил, что модифицированная нанотрубка становится химически чувствительной в отношении выбранных металлов: на кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании устойчивого взаимодействия элемента с системой «БУНТ+ NO_2 » (см. рис. 5). Положение минимума при двух случаях модификации оказалось приблизительно посередине между атомами кислорода нитрогруппы, что свидетельствует о суммарной чувствительности всей системы с нитрогруппой в отношении рассмотренных атомов. Важным можно назвать результат анализа расстояний сенсорного взаимодействия атомов металлов с модифицированным комплексом (см. табл. 2). Получен-

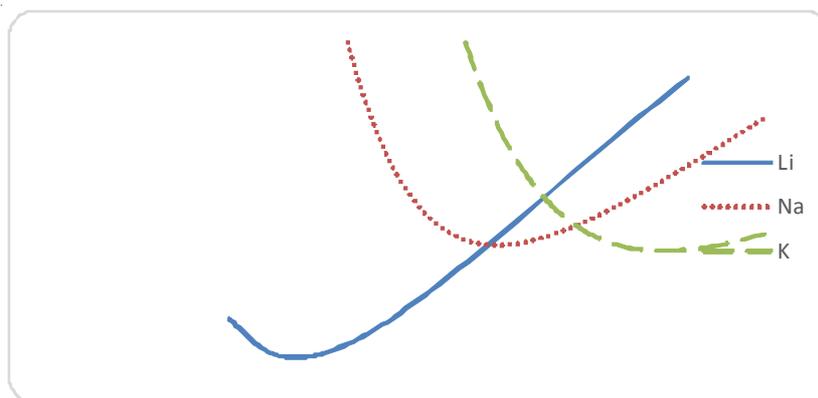


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия модифицированной нитрогруппой бороуглеродной однослойной нанотрубки с атомами щелочных металлов

Таблица 1

Некоторые характеристики взаимодействия атомов щелочных металлов и модифицированной нитрогруппой бороуглеродной нанотрубки

Межатомная связь	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ
Модификация на атом углерода		
Li – Н	1,8	-2,748
Na – Н	2,1	-2,258
К – Н	2,6	-2,377
Модификация на атом бора		
Li – Н	1,8	-3,218
Na – Н	2,1	-2,683
К – Н	2,5	-2,708

ные расстояния свидетельствуют об отсутствии химической связи между системой «БУНТ+NO₂» и атомом металла на расстоянии сенсорного отклика, что обеспечивает сохранность целостности комплекса после сенсорного взаимодействия с металлом. Это позволяет многократно использовать сенсорный датчик, созданный на основе поверхностно-модифицированной БУНТ.

В результате выполненного исследования был изучен механизм взаимодействия нитрогруппы с внешней поверхностью однослойной бороуглеродной нанотрубки при модификации, производимой путем присоединения группы к атомам углерода и бора поверхности. В обоих случаях доказана возможность создания устойчивого комплекса «БУНТ+NO₂», который может быть использован в качестве датчика сенсорного устройства.

Исследована возможность взаимодействия атомов щелочных металлов калия, натрия и лития с атомом кислорода нитрогруппы, модифицирующей поверхность бороуглеродной нанотрубки типа (6, 6). Процесс ска-

нирования воображаемой модельной поверхности, содержащей названные атомы, созданной сенсорной системой на основе бороуглеродной нанотрубки, поверхностно-модифицированной нитрогруппой, показал, что система обеспечивает возникновение сенсорного отклика на присутствие лития, натрия или калия. Полученный сенсорный датчик можно использовать многократно без его разрушения при возможном взаимодействии с идентифицируемым материалом (щелочными металлами в данном рассмотренном в статье случае).

Проведенные исследования доказывают возможность сенсорного взаимодействия между наносистемой, состоящей из бороуглеродной нанотрубки, поверхностно-модифицированной нитрогруппой и атомами щелочных металлов лития, натрия, и калия. Смоделированная наносистема может выступать в качестве элемента сенсорного датчика для обнаружения микроколичеств щелочных металлов, которые могут присутствовать в виде растворов, солей и щелочей.

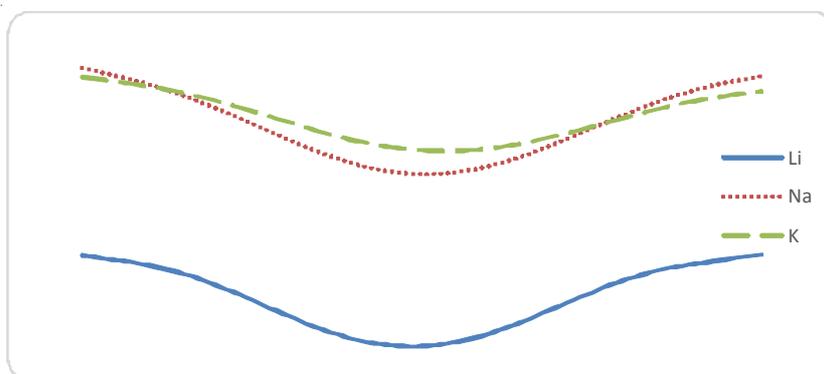


Рис. 5. Сенсорное взаимодействие модифицированной БУНТ с атомами щелочных металлов при сканировании произвольной поверхности нанотрубки

Таблица 2

Некоторые характеристики сенсорного взаимодействия между поверхностно-модифицированной нитрогруппой нанотубулярной системы и атомами Li, Na, K

Межатомная связь	$r_{вз}, \text{Å}$	$E_{вз}, \text{эВ}$
Модификация на атом углерода		
Li – H	2,6	-2,973
Na – H	2,6	-2,484
K – H	2,8	-2,532
Модификация на атом бора		
Li – H	2,6	-3,469
Na – H	2,6	-2,929
K – H	2,6	-2,855

REFERENCES

1. Dinadayalane T.C., Leszczynski J. Fundamental Structural, Electronic, and Chemical Properties of Carbon Nanostructures: Graphene, Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Their Derivatives. *Handbook of Computational Chemistry*, 2017, pp. 1175-1258. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-27282-5_22.
2. Wojtkiewicz J., Brzostowski B., Pilch M. Electronic and Optical Properties of Carbon Nanotubes Directed to Their Applications in Solar Cells. *Lecture Notes in Computer Science*, 2020, vol. 12044, pp. 341-349. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-43222-5_30.
3. Tomilin O.B., Rodionova E.V., Rodin E.A., Poroshina M.D., Frolov A.S. The Effect of Carbon Nanotube Modifications on Their Emission Properties. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct*, 2020, 28 (2), pp. 123-128. DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680978>.
4. Saito R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1999. 251 p.
5. Cao Q., Rogers J.A. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. *Advanced Materials*, 2009, 21 (1), pp. 29-53. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200801995>.
6. Siah C.F., Wang J., Roux-Levy P., Tay B.K., Baillargeat D. Carbon Nanotube for Interconnects and Nano-Packaging Application. *2019 IEEE 21st Electronics Packaging Technology Conference*, 2019, 9026662, pp. 574-577. DOI: <https://doi.org/10.1109/EPTC47984.2019.9026662>.
7. Shulaker M.M., Hills G., Patil N., Wei H., Chen H., Wong H.-P. et al. Carbon Nanotube Computer. *Nature*, 2013, 501 (7468), pp. 526-530. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12502>.
8. Cardenas J.A., Andrews J.B., Noyce S.G., Franklin A.D. Carbon Nanotube Electronics for IoT Sensors. *Nano Futures*, 2020, 4 (1). DOI: <https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab5f20>.
9. Hong G., Diao S., Antaris A.L., Dai H. Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy. *Chem Rev*, 2015, 115 (19), pp. 10816-10906. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>.
10. Wang J. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review. *Electroanalysis*, 2005, 17 (1), pp. 7-14. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.200403113>.
11. Meyyappan M. Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors. *Small*, 2016, 12 (16), pp. 2118-2129. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201502555>.
12. Kauffman D.R., Star A. Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (35), pp. 6550-6570. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200704488>.
13. Monea B.F., Ionete E.I., Spiridon S.I., Ion-Ebrasu D., Petre E. Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement. *Sensors*, 2019, 19 (11). DOI: <https://doi.org/10.3390/s19112464>.
14. Ghosh S., Sood A.K., Kumar N. Carbon Nanotube Flow Sensors. *Science*, 2003, 299 (5609), pp. 1042-1044.
15. Yang N., Chen X., Ren T., Zhang P., Yang D. Carbon Nanotube Based Biosensors. *Sens. Actuators B Chem*, 2015, 207, pp. 690-715.
16. Rubio A. Formation and Electronic Properties of BC₃ Single-Wall Nanotubes Upon Boron Substitution of Carbon Nanotubes. *Phys Rev B*, 2004, vol. 69. 245403 p.
17. Debnarayan J., Sun C.-L., Chen L.-C., Chen K.-H. Effect of Chemical Doping of Boron and Nitrogen on the Electronic, Optical, and Electrochemical Properties of Carbon Nanotubes. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58. 565 p.
18. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V. On the Practicability of Sensors Based on Surface Carboxylated Boron-Carbon Nanotubes. *Russ J. Inorg Chem*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 74-78.
19. Boroznina N.P., Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Comparative Analysis of the Effectiveness of the Sensory Properties of Carbon Nanotubes When Modifying Their Surface with Boron Atoms. *Lecture Notes Networks Syst*, 2021, 155, pp. 288-296.
20. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. 294 p.

**SURFACE FUNCTIONALIZATION OF BORON-CARBON BC₅
NANOTUBES BY A NITRO GROUP AS A SENSOR DEVICE ELEMENT:
THEORETICAL RESEARCH**

Irina V. Zaporotskova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director of the Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Evgeniy S. Dryuchkov

Assistant, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Maria F. Chesheva

Assistant, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Daria A. Zvonareva

Assistant, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. The problem of modification of boron-carbon nanotubes (BCNT) by functional groups is relevant in connection with the intensive development of the nano industry, in particular, nano- and microelectronics. For example, a modified nanotube can be used as an element of a sensor device for detecting microenvironments of various substances, in particular metals included in salts and alkalis. The paper discusses the possibility of creating a high-performance sensor using single-layer boron-carbon nanotubes as a sensitive element, the surface of which is modified with a functional nitro group $-\text{NO}_2$. Quantum-chemical studies of the process of attaching a nitro group to the outer surface of a single-layer boron-carbon nanotube (BCNT) of type (6, 6) were carried out, which proved the possibility of modifying the BCNT and the formation of a bond between the group $-\text{NO}_2$ and the carbon atom of the surface of the nanotube. The results of computer simulation of interaction of surface-modified boron-carbon nanotube with alkali metal atoms (lithium, sodium, potassium) are presented. The sensory interaction of the modified boron-carbon nanosystem with the selected metal atoms was investigated, which proved the possibility of identifying these atoms using a nanotubular system that can act as an element of the sensor device. When reacting with alkali metal atoms in the “BCNT+NO₂” complex, the number of basic carriers increases, due to the transfer of electron density from metal atoms to modified BCNT. The results presented in this paper were obtained using the molecular cluster model and the calculated DFT method with exchange-correlation functionality B3LYP (valence-split basis set 6-31G).

Key words: boron-carbon nanotube, sensory properties, functional nitrogroup, molecular cluster model, alkali metals, density functional theory, quantum-chemical research.