www.volsu.ru

DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2025.2.5

УДК 538.9:553.583.2
ББК 22.353

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ОКСИДОМ МЕДИ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В СЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ОКСИДОВ АЗОТА [1]

Вера Алексеевна Тимникова

Инженер, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
timnikovav@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Ирина Владимировна Запороцкова

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

Аннотация. В данной работе будет исследоваться основное квантово-химическому взаимодействия однослойной углеродной нанотрубки тип (6.6), на границе которой замыкались псевдоатомами водорода, с оксидом меди. Рассматриваются два моделирования приближения оксида меди. В данном случае моделируется последовательное приближение оксида меди к поверхности УНТ атомом кислорода. Моделирование выполнено в рамках модели молекулярного кластера с использованием расчетного метода DFT, функционала B3LYP и базисного набора 3-21G. В рамках теории функционала плотности сделан вывод о том, что при взаимодействии оксида меди атомом кислорода над выбранном атомом углерода поверхности УНТ, находящимся примерно в середине молекулярного кластера, происходит процесс адсорбции и образуется стабильный комплекс. Также исследуются энергии и расстояния адсорбции. Кроме того, проводится моделирование взаимодействия композитов УНТ-CuO (УНТ-оксид меди) с оксидом азота (II) и диоксидом азота. В результате исследования найдены основные характеристики возможности взаимодействия композита с оксидами азота. Сделан вывод о применении композита УНТ-CuO для создания на их основе газовых сенсоров с оксидом азота.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оксид меди, теория функционала плотности, адсорбция, энергетическая щель, оксид азота (IV), оксид азота (II).

© Тимникова В.А., Запороцкова И.В., 2025

Введение

В настоящее время большой интерес в исследованиях направлен на улучшение электрохимическими датчиков, суперконденсаторах, батареях и катализаторах на основе электрохимических свойств УНТ с гетероструктурами оксидов металлов.

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическим свойствам [13], так же они обладают прекрасными механическими свойствами, такими как высокий модуль упругости, прочность [2; 8; 20] и гибкость, благодаря чему они не деформируются при изгибе [16; 18; 19; 21]. Эти свойства позволяют использовать их в различных областях науки и техники [3; 5; 6], в том числе в качестве компонентов биосенсоров [10] и газовых сенсоров [1;15]. С помощью модифицирования поверхности такого материала путем интеркаляции, поверхностного и краевого присоединения атомов, молекул, функциональных групп позволяет преодолеть трудности и вызвать новые оптические, магнитные, электрические свойства [7; 14].

Одними из важных преимуществ оксидов металлов является их высокая химическая стабильность, растворимостью и адгезия [12]. Они выдерживают высокие температуры, лучше, чем многие полимеры. Однако они также имеют недостатки, как врожденная хрупкость и низкая вязкость разрушения [11]. С помощью объединения углеродных нанотрубок и оксидов металлов, можно избежать или даже преодолеть недостатки оксидов металлов и получить новый композит.

УНТ, модифицированные оксидами металлов, имеют большой потенциал для применения в газовых сенсорах [17]. Оксид меди не является исключением в этом отношении. Например, Бевилаква с командой определили механизмы взаимодействия между УНТ [4], заполненными оксидом железа, и некоторыми газами, такими как кислород и азот, используя расчеты из первых принципов. Было установлено, что происходит физисорбция газов, и электронные свойства материала изменяются из-за этого процесса. Хуа и группа ученных создали гибкий сенсор для обнаружения сероводорода и диоксида азота на основе композита однослойные углеродные нанотрубки (SWCNTs) – Fe2O3 [9].

Исследование модификации УНТ оксидами металлов дает перспективы в использование их влияние на сенсорную активность по отношению к микроколичествам различных веществ (атомы металлов, неорганические и органические молекулы). Такие системы могут выступать в качестве высокочувствительного элемента сенсорных устройств, обладая селективностью при обнаружении различных соединений, поэтому их можно использовать в медицинских и экологических приложениях.

Материалы и методы

В данной работе исследуется механизм взаимодействия оксида меди с поверхностью однослойной углеродной нанотрубки типа «кресло» (6, 6), на границы которой замыкаться псевдоатомами, в качестве которых были использованы атомы водорода. Сначала оптимизировалась геометрии УНТ и кластера CuO приближение атомом кислорода (см. рис. 1). В этой системе приближение оксида меди моделировалось примерно в средине молекулярного кластера УНТ.

А также рассмотрены три основных варианта расположения оксида металла над поверхностью нанотрубки (см. рис. 2): 1) над атомом С; 2) над центром связи между атомами углерода; 3) над центром гексагона.

Молекулу оксида меди пошагово приближали атомом кислорода с шагом 0,1 Е к выбранному адсорбционному центру вдоль проходящего через него перпендикуляра к главной оси нанотрубки: к атому углерода (рис. 2a), к центру связи (рис. 2b), к центру гексагона (рис. 2c).

На каждом этапе сближения определялась энергия системы для построения кривой энергии взаимодействия. Затем она использовалась для определения энергии адсорбции и расстояния образования связи.

На основании проведенных модельных экспериментов было установлено, что с энергетической точки зрения наиболее эффективное взаимодействие наблюдается при присоединении оксида меди атомом кислорода к атому С поверхности углеродной нанотрубкой.

Модель взаимодействия между композитов УНТ-CuO и NO_2 представлены на ри-

сунке 3. Модель взаимодействия между композитов УНТ-CuO и NO представлены на рисунке 4.

Результаты и обсуждение

Во-первых, рассмотрим взаимодействие между УНТ типа «кресло» и CuO. Моделирование выполнено с использованием расчетного метода DFT, функционала B3LYP и базисного набора 3-21G. На каждом шаге производились вычисления потенциальной энергии системы, что позволило построить профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия углеродных нанотрубок с молекулой CuO (см рис. 5).

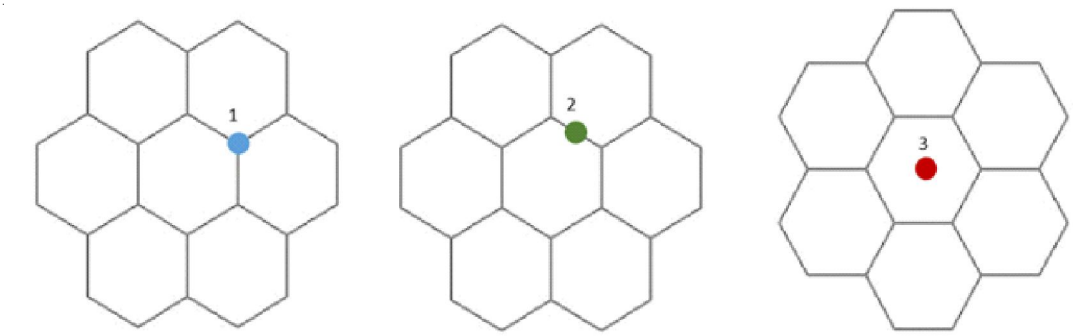
На основании проведенных модельных экспериментов было установлено, что с энергетической точки зрения наиболее эффективное взаимодействие наблюдается при присоединении оксида меди атомом кислорода к атому С углеродной нанотрубкой.

Исследование распределения заряда выявило перераспределение электронной плотности от ближайшего атома кислорода к поверхности нанотрубки. Расчеты позволили построить плотность состояний (см. рис. 6) рассмотренных наносистем. Электронно-энергетические характеристики рассматриваемых наносистем приведены в таблице 1.

Обработка результатов расчетов электронного строения УНТ с адсорбированными на их поверхность молекулы оксида меди атомам



Рис. 1. Модель взаимодействия углеродной нанотрубки, модифицированной оксидом меди



a *b* *c*

Рис. 2. Варианты расположения атомов оксида над поверхностью нанотрубки:
a – над атомом С; *b* – над центром связи между атомами углерода; *c* – над центром гексагона

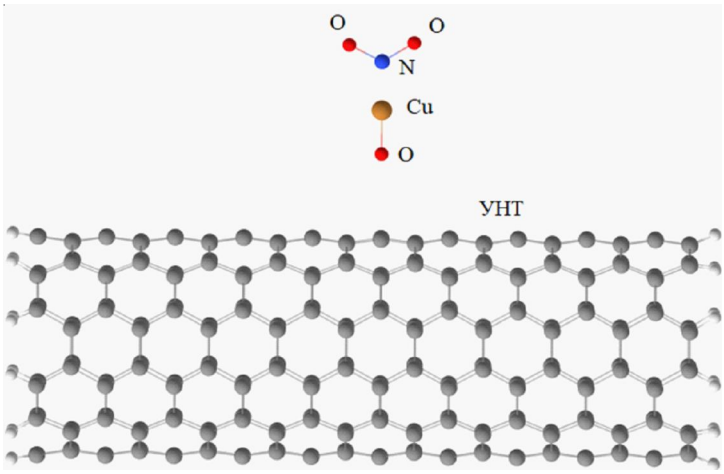


Рис. 3. Модель взаимодействия углеродной нанотрубки, модифицированной оксидом меди с молекулой оксида азота

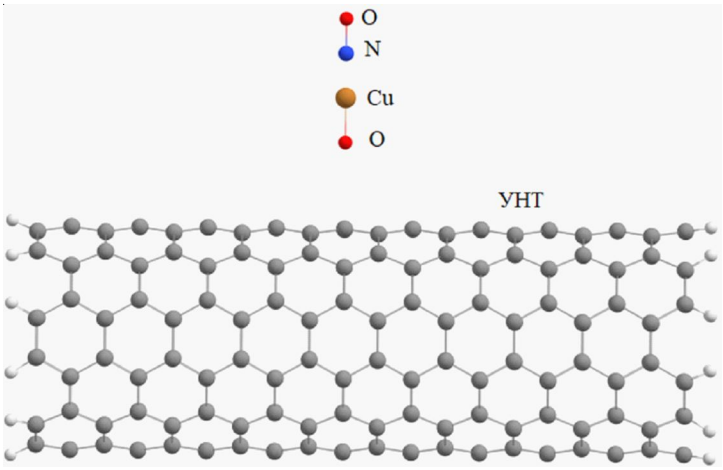


Рис. 4. Модель взаимодействия углеродной нанотрубки, модифицированной оксидом меди с молекулой оксида азота (II)

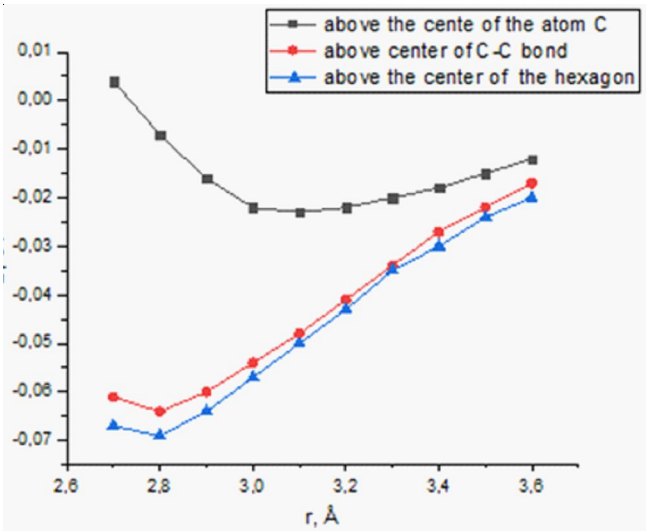


Рис. 5. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулы оксида меди атомом кислорода над атомом углерода, над центром связи между атомами углерода и над центром гексагона на поверхности нанотрубки (6,6)

кислорода показала, что молекулярная орбиталь формируют валентную и зоны проводимости. Разность между энергиями этих зон соответствует величине энергетической щели, обуславливающей проводящие свойства изучаемых одномерных композитных наноструктур.

Далее было исследования взаимодействия композита УНТ+CuO с молекулой NO_2. Для доказательства взаимодействия композита УНТ-CuO и оксида азота (IV), использовали систему композита УНТ-CuO, которая считается условно жесткой и к ней последовательно приближали NO_2. Данное исследование проводилось с шагом 0,1Е атомом азота к атому меди. Результаты квантово-химических расчетов позволили построить энергетическую кривую и выявить минимум энергии (см. рис. 7).

Анализ энергетической кривой процесса, позволила понять, что происходит взаимодей-

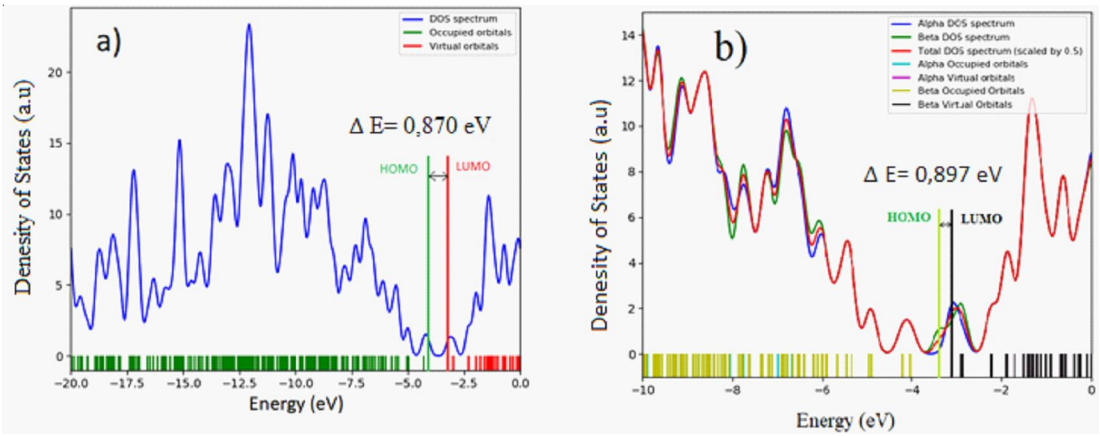


Рис. 6. Значение ширины запрещенной зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов:
a) «чистая» углеродная нанотрубка типа (6,6);
b) система УНТ+CuO при расположении атомом кислорода над атомом углерода нанотрубки

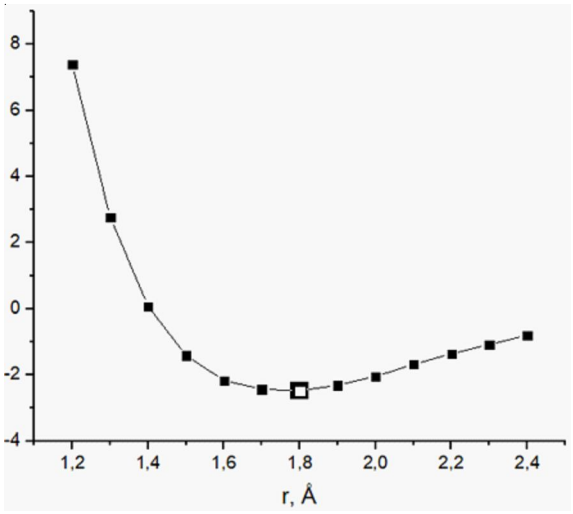


Рис. 7. Энергетическая кривая процесса адсорбции системы УНТ-CuO и NO_2

Таблица 1

Сравнительная таблица электронно-энергетических характеристик рассматриваемых наносистем

Тип структуры	Расстояние взаимодействия, нм	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
УНТ (6,6)	–	–	0,870
УНТ (6,6) – CuO	3,100	–0,023	0,897

ствие и наблюдается физическая адсорбция. Расчеты, выполненные с использованием методом DFT B3LYP и базисным наборам 3-21G, это позволило построить плотности состояния (см. рис. 8) рассмотренного взаимодействия.

Анализ изменений ширины запрещенной зоны показал, что при взаимодействии комплекса УНТ + CuO с молекулой оксида азота, происходит уменьшение ширины запрещенной зоны на 0,6 эВ (рис. 8б). Помимо этого, также это приводит к перераспределению заряда в системах УНТ-CuO (табл. 2). Электронно-энергетические характеристики рассматриваемых наносистем приведены в таблице 3.

Обработка результатов расчетов электронного строения системы УНТ-CuO с адсорбированными на их поверхность молекулы оксида азота атомом азота показала, что энергетическая щель уменьшается при модификации системы УНТ-CuO-NO2 по сравнению с композитом УНТ-CuO. Она составляет 0,897 эВ для чистой УНТ-CuO и 0,297 эВ для модифицированной.

Также было исследовано взаимодействия композита УНТ+CuO с молекулой NO. Система УНТ-CuO считалась условно жесткой. К этой системе происходило приближение молекулы оксида азота (II) атомом азота с шагом 0,1 Е к атому меди композита. Расчеты были проведены методом DFT B3LYP и базисным наборам 3-21G.

Энергетическая кривая взаимодействия оксида азота (II) с композитами УНТ-CuO представлены на рисунке 9. При взаимодействии наблюдается физическая адсорбция.

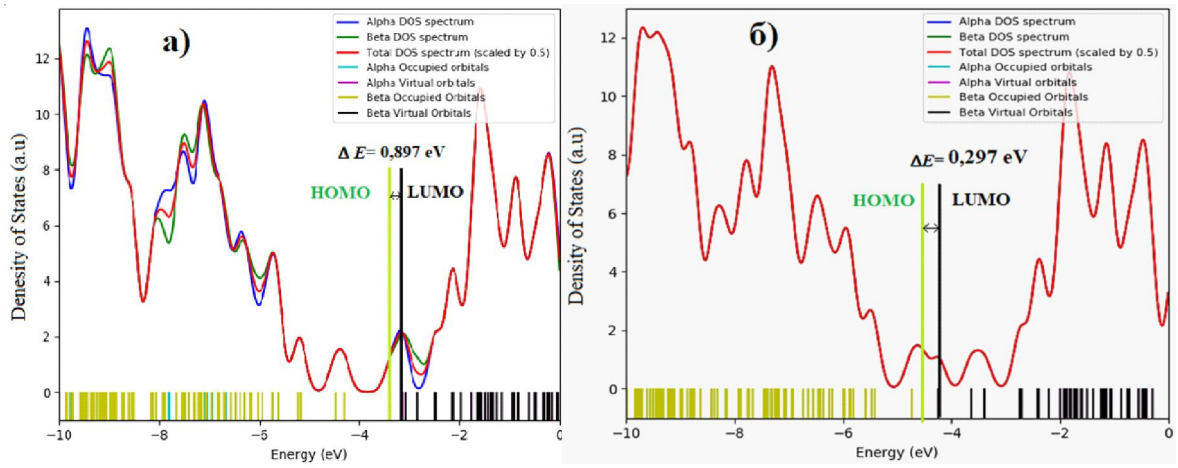


Рис. 8. Значение ширины запрещенной зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов: *а* – система «УНТ+CuO» нанотрубка типа (6,6); *б* – система «УНТ+CuO + NO_2»

Таблица 2

Зарядовое перераспределение в системе до и после взаимодействия системы УНТ-CuO и NO_2

Заряд	Значение
Заряд на С-атомах нанотрубки перед взаимодействием	0,096
Заряд на атомах С-нанотрубки после взаимодействия	–0,225
Заряд на атоме меди до взаимодействия	0,442
Заряд на атоме меди после взаимодействия	0,670
Заряд на атоме О оксида меди пред воздействия	–0,448
Заряд на атоме О оксида меди после взаимодействия	–0,480
Заряд на атоме N перед взаимодействия	0,323
Заряд на атоме N после взаимодействия	0,670
Заряды на атомах О оксида азота после взаимодействия	–0,272

Результаты взаимодействия позволили построить плотности состояний (рис. 10) и привести электронно-энергетические характеристики при взаимодействии рассматриваемой наносистемы с -NO (см. табл. 4).

Адсорбция оксида азота (II) приводит к уменьшению энергетической щели для модифицированных комплексов УНТ (6,6), что приводит к перераспределению заряда в системах УНТ-CuO (см. табл. 5).

Обработка результатов расчетов электронного строения системы УНТ-CuO с адсорбированными на их поверхность молекулы оксида азата (II) атомом азота показала, что энергетическая щель уменьшаться на 0,605 эВ при модификации системы УНТ-CuO-NO по

Таблица 3

Электронно-энергетические характеристики рассматриваемых наносистем при взаимодействии УНТ-CuO и NO_2

Тип структуры	Расстояние взаимодействия, нм	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
УНТ (6,6) – CuO	3,100	–0,023	0,897
УНТ-CuO-NO_2	1,800	–2,484	0,297

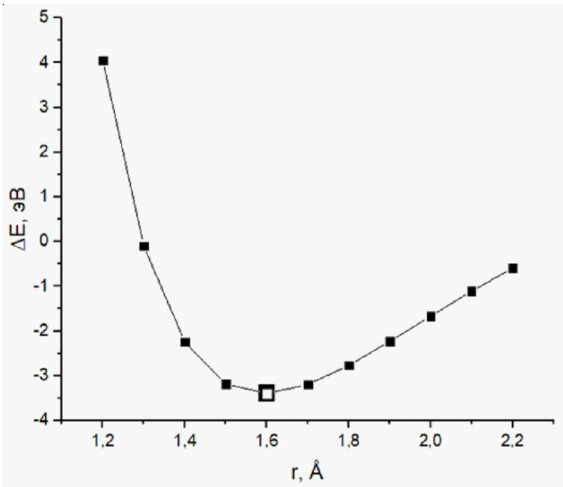


Рис. 9. Энергетическая кривая процесса адсорбции системы УНТ-CuO и NO

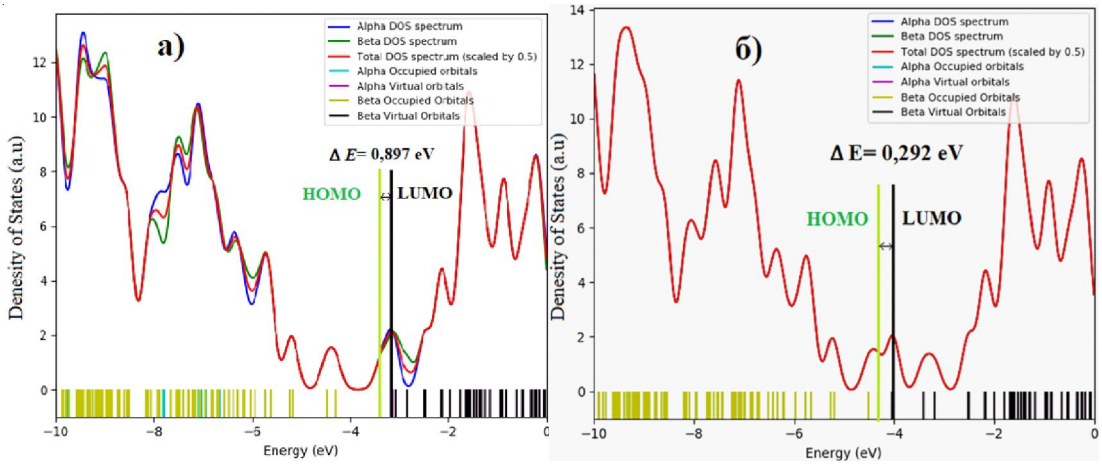


Рис. 10. Значение ширины запрещенной зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов:

а – система «УНТ+CuO» нанотрубка типа (6,6); *б* – система «УНТ+CuO + NO»

сравнению с композитом УНТ-CuO. Она составляет 0,897 эВ для чистой УНТ-CuO и 0,292 эВ для модифицированной.

Выводы

В результате проведены расчеты метода DFT для адсорбции оксида меди на поверхности наноуглеродных трубок типа (6,6) с различной геометрией. Определенно наиболее энергетически выгодное расположения атома оксида меди относительно УНТ. Факт того, что происходит распределение заряда в оптимизированных комплексе и электронная плотность переходит от атома кислорода к атомам углерода УНТ. Помимо этого, определено электронное свойство системы УНТ-CuO, ведет в тому, что CuO адсорбируется на поверхности УНТ по механизму химической сорбции и образуется сильная химическая связь. Величина энергетической щели увеличивается в случае адсорбции молекулой CuO атомом кислорода на поверхности однослойной углеродной трубки УНТ (6,6) в положение над атомом углерода. Также были исследованы газочувствительные свойства УНТ-CuO по отношению к оксиду азота (II) и оксиду азота (IV). В этих случаях взаимодействия наблюдается физическая сорбция. Такие адсорбционные процессы вызывают изменения электронных и зарядовых свойств рассмотренного композита. Таким образом, можно сделать вывод, что композит УНТ-CuO может быть прекрасным кандидатом для создания на их основе высокоэффективных газовых сенсоров на основе оксидов азотов.

ПРИМЕЧАНИЕ

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № FZUU-2023-0001).

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment No. FZUU-2023-0001).

Таблица 4

Электронно-энергетические характеристики рассматриваемых наносистем при взаимодействии УНТ-CuO и NO

Тип структуры	Расстояние взаимодействия, нм	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
УНТ (6,6) – CuO	3,100	–0,023	0,897
УНТ-CuO-NO	1,600	–3,397	0,292

Таблица 5

Зарядовое перераспределение в системе до и после взаимодействия системы УНТ-CuO и NO

Заряд	Значение
Заряд на С-атомах нанотрубки перед взаимодействием	0,096
Заряд на атомах С-нанотрубки после взаимодействия	–0,003
Заряд на атоме меди до взаимодействия	0,442
Заряд на атоме меди после взаимодействия	0,712
Заряд на атоме О оксида меди пред воздействия	–0,448
Заряд на атоме О оксида меди после взаимодействия	–0,478
Заряд на атоме N перед взаимодействия	0,193
Заряд на атоме N после взаимодействия	–0,087
Заряды на атоме О оксида азота после взаимодействия	–0,193
Заряд на атоме О оксида азота перед взаимодействием	–0,193

REFERENCES

1. Ahmad Z. Self-Standing MWCNTs Based Gas Sensor for Detection of Environmental Limit of CO_2. *Materials Science and Engineering: B*, 2020, vol. 255, pp. 114528.

2. Ahmadi M. Synergistic Effect of MWCNTs Functionalization on Interfacial and Mechanical Properties of Multi-Scale UHMWPE Fibre Reinforced Epoxy Composites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 134, pp. 1-11.

3. Ajayan P.M., Zhou O.Z. Applications of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, 2001, pp. 391-425.

4. Bevilaqua R.C.A. Interactions of Iron-Oxide Filled Carbon Nanotubes with Gas Molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, no. 34, pp. 14340-14346.

5. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Nanofilters Based on Carbon Nanomaterials for Cleaning Liquids. *"Smart Technologies" for Society, State and Economy 13. Springer International Publishing*, 2021, pp. 297-306.

6. De Volder M.F.L. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6119, pp. 535-539.

7. Dubey R. Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications in Water Purification, Drug Delivery, and Material and Biomedical Sciences. *Nanoscale Advances*, 2021, vol. 3, no. 20, pp. 5722-5744.

8. Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes. *Phys Rev Lett*, 1998, vol. 80, p. 4502.

9. Hua C. A Flexible Gas Sensor Based on Single-Walled Carbon Nanotube-Fe2O3 Composite Film. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 405, pp. 405-411.

10. Ma Y., Shen X.L., Zeng Q. A Multi-Walled Carbon Nanotubes Based Molecularly Imprinted Polymers Electrochemical Sensor for the Sensitive Determination of HIV-p24. *Talanta*, 2017, vol. 164, pp. 121-127.

11. Mallakpour S., Khadem E. Carbon Nanotube – Metal Oxide Nanocomposites: Fabrication, Properties and Applications. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 302, pp. 344-367.

12. Murugadoss G. Decoration of ZnO Surface with Tiny Sulfide-Based Nanoparticles for Improve Photocatalytic Degradation Efficiency. *Environmental Research*, 2023, vol. 220, p. 115171.

13. Nasrollahzadeh M. Carbon-Based Sustainable Nanomaterials for Water Treatment: State-Of-Art and Future Perspectives. *Chemosphere*, 2021, vol. 263, p. 128005.

14. Norizan M.N. Carbon Nanotubes: Functionalisation and Their Application in Chemical Sensors. *RSC Advances*, 2020, vol. 10, no. 71, pp. 43704-43732.

15. Pandhi T. A Review of Inkjet Printed Graphene and Carbon Nanotubes Based Gas Sensors. *Sensors*, 2020, vol. 20, no. 19, p. 5642.

16. Qu T.Y. A Flexible Carbon Nanotube SenMemory Device. *Advanced Materials*, 2020, vol. 32, no. 9, p. 1907288.

17. Septiani N.L.W., Yuliarto B. The Development of Gas Sensor Based on Carbon Nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 3, p. B97.

18. Sun X. Carbon Nanotubes Reinforced Hydrogel as Flexible Strain Sensor with High Stretchability and Mechanically Toughness. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 382, p. 122832.

19. Wan H. Flexible Carbon Nanotube Synaptic Transistor for Neurological Electronic Skin Applications. *ACS nano*, 2020, vol. 14, no. 8, pp. 10402-10412.

20. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, 2000.

21. Zhu S. Carbon Nanotubes for Flexible Batteries: Recent Progress and Future Perspective. *National Science Review*, 2021, vol. 8, no. 5, p. nwaa261.

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBE SURFACE WITH COPPER OXIDE FOR FURTHER APPLICATION WITH NITRIC OXIDE GAS-SENSITIVE SYSTEMS

Vera A. Timnikova

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

Irina V. Zaporotskova

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

Abstract. Currently, much interest in research is directed to improving the electrochemical sensors, supercapacitors, batteries, and catalysts based on the electrochemical properties of CNTs with metal oxide heterostructures. In this paper, the main quantum-chemical interaction of a single-walled carbon nanotube of the (6.6) type, at the boundary of which pseudo-atoms of hydrogen were closed, with copper oxide will be investigated. Two simulations of the copper oxide approximation are considered. In this case, a successive approximation of copper oxide to the CNT surface by an oxygen atom is simulated. The simulation is performed within the framework of the molecular cluster model using the DFT calculation method, the B3LYP functional, and the 3-21G basis set. Within the framework of the density functional theory, it is concluded that when copper oxide interacts with an oxygen atom over a selected carbon atom of the CNT surface, located approximately in the middle of the molecular cluster, the adsorption process occurs and a stable complex is formed. The energies and distances of adsorption are also studied. In addition, the interaction of CNT-CuO (CNT – copper oxide) composites with methane and carbon dioxide is simulated. As a result of the study, the main characteristics of the possibility of interaction of the composite with nitrogen oxides were found. A conclusion was made on the use of CNT-CuO composites for the creation of gas sensors with nitrogen oxide on their basis.

Key words: carbon nanotubes, copper oxide, density functional theory, adsorption, energy gap, nitrogen (IV) oxide, nitrogen (II) oxide.