



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2020.4.5>

УДК 544.2

ББК 24.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НАНОТРУБОК ¹

Лев Васильевич Кожитов

Доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов электроники,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
kozitov@misis.ru
просп. Ленинский, 4, 119049 г. Москва, Российская Федерация

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

Наталья Павловна Борознина

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
boroznina.natalya@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Сергей Владимирович Борознин

Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
boroznin@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Владимир Витальевич Акатьев

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

Аннотация. В представленной статье проводится теоретическое исследование возможности взаимодействия одного из распространенных веществ в природе – углекислого газа – с модифицированными функциональными карбоксильной и аминной группами углеродной нанотрубки и бороуглеродной нанотрубки типа ВС5. В статье проанализированы результаты взаимодействия и проведен сравнительный анализ эффективности сорбционного взаимодействия наносистемы с молекулой углекислого газа. Даны рекомендации дальнейшего использования результатов в качестве основы для создания высокочувствительного сенсорного устройства нового поколения для выявления микроколичеств веществ.

Ключевые слова: нанотрубки, сенсорные устройства, молекула углекислого газа, сорбционное взаимодействие, модификация.

Введение

Одной из современных проблем развития технологий является проблема энергосбережения и энергоэффективности новых производств и используемого оборудования. Как правило, высокотехнологичное оборудование потребляет большое количество электроэнергии, что ведет к различным ресурсным затратам. В числе таких важных устройств присутствуют и одни из наиболее востребованных в настоящее время сенсорные устройства различного типа, которые используются для обнаружения и идентификации веществ в различных средах. Они могут применяться для обеспечения экологического мониторинга, для контроля загрязненности воды и воздуха, определение источников промышленных выбросов и для других целей.

Одной из подобных и важных областей применения сенсорных устройств – это область контроля загрязнения воздуха в помещениях. Помимо жилых и производственных помещений особенно актуальным будет являться контроль и поддержание чистоты воздуха в медицинских учреждениях, палатах интенсивной терапии, боксах для новорожденных, а также для поддержания условий в лабораториях для проведения исследований. В настоящее время для выполнения названных задач во всех областях используется довольно энергозатратное оборудование (различные газоанализаторы, спектральные приборы и т. п.). Поэтому необходим поиск новых решений и создание новых недорогих универсальных сенсорных устройств, энергоэффективность которых

будет обеспечиваться применением принципиально новых материалов, в том числе, в качестве сенсорных датчиков.

Исследования, посвященные использованию углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве датчика для определения различных газов, достаточно обширны [4; 5; 6; 7; 9; 10]. Однако ещё не была рассмотрена возможность использования гранично-модифицированных функциональными группами УНТ для идентификации молекул газов.

Ранее были проведены исследования, посвященные сорбционному и сенсорному взаимодействию модифицированных наноструктур на основе углерода в отношении атомов и ионов щелочных металлов [1; 2; 3; 11]. Эти исследования доказали наличие высокой чувствительности наносистем к микроколичествам веществ. Они могут создавать предпосылки к расширению типов детектирующих систем и видов определяемых веществ. Подобные теоретические исследования ранее не выполнялись, что определяет актуальность материала, представленного в статье.

Результаты и обсуждение

Проведенные ранее исследования, посвященные граничному модифицированию углеродной нанотрубки аминной группой, показали образование стабильного химического комплекса [8]. Для изучения сорбционного взаимодействия молекулы углекислого газа с комплексом «углеродная нанотрубка – аминная группа» было выполнено моделирование процесса присоединения путем пошагового приближения исследуемой молекулы к крае-

вого атому функциональной группы (рис. 1). По результатам исследования были построены кривые, показывающие общую картину взаимодействия (рис. 2). Анализ результатов показал, что присоединение молекулы происходит безбарьерно. Установленное расстояние взаимодействия 2 Å и энергия взаимодействия 1,59 eV доказывает наличие слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия. Такой тип взаимодействия обеспечит возможность многократного использования подобного сенсорного устройства без его разрушения или изменения его свойств, что могло бы произойти в случае образования химической связи между наносистемой и исследуемым веществом.

Заключение

Несмотря на высокую популярность исследований в области сенсорных свойств нанотрубок, ранее не было приведено теоретических обоснований, подтвержденных компьютерными расчетами электронно-энергетичес-

ких характеристик сорбционной и сенсорной активности нанотрубчатых материалов, включающих компьютерное моделирование взаимодействия между модифицированной углеродной нанотрубкой и молекулами газов (в том числе углекислого газа). Также стоящая довольно остро проблема оценки качества воздуха и помещений, позволяет судить об актуальности данных исследований.

Выполненные исследования доказывают реализацию слабого физического сорбционного взаимодействия между наносистемой, состоящей из углеродной нанотрубки, гранично-модифицированной аминной группой, и молекулой углекислого газа. Это позволяет говорить о возможном сенсорном взаимодействии, которое позволит использовать подобный комплекс для обнаружения микроколичества вещества – углекислого газа. На основе этого можно сделать вывод, что модифицированные углеродные нанотрубки могут являться элементами датчиков для определения качества воздуха в помещении, выступать в качестве

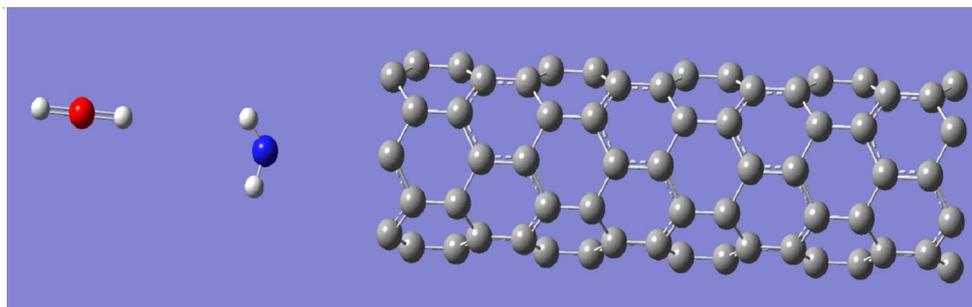


Рис. 1. Модель модифицированной аминной группой углеродной нанотрубки при взаимодействии с молекулой углекислого газа

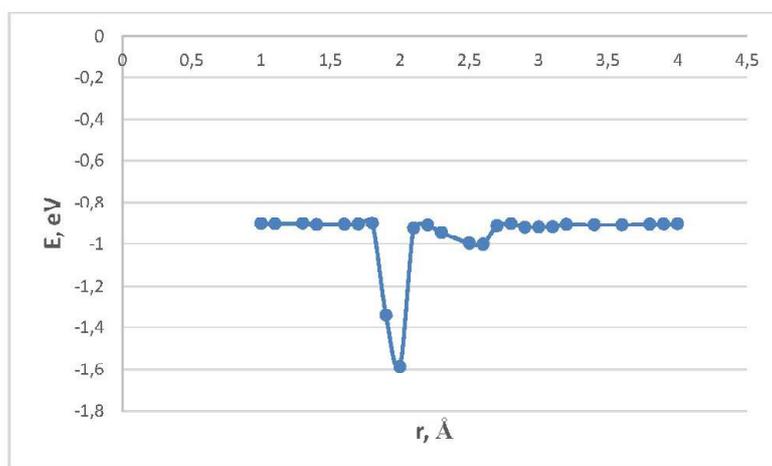


Рис. 2. Энергетическая кривая взаимодействия системы УНТ-аминная группа с молекулой CO₂

зондов кантиливеров атомно-силовых микроскопов и других устройств.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ и стипендии президента РФ № МК-1758.2020.8 № СП-798.2019.1.

The reported study was funded by the grant of the President of the Russian Federation and the scholarship of the President of the Russian Federation no. МК-1758.2020.8 no. SP-798.2019.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boroznina, N. P. Comparative Analysis of Sensor Activity of Carbon Nanotubes Modified with Functional Groups / N. P. Boroznina, I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – Vol. 9, № 3. – Art. 03046.
2. 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. – Vol. 46, № 8. – P. 580–584.
3. Boroznina, N. P. Sensitivity of Carboxyl-Modified Carbon Nanotubes to Alkaline Metals / N. P. Boroznina, I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin // *Nanosystems: Physic, Chemistry, Mathematics*. – 2018. – Vol. 9 (1). – P. 79–84.
4. Highly Sensitive and Selective Carbon Nanotube-Based Gas Sensor Arrays Functionalized with Different Metallic Nanoparticles / A. Abdelhalim [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* – 2015. – Vol. 220. – P. 1288–1296.
5. Hydrogen Sensors Based on Aligned Carbon Nanotubes in an Anodic Aluminum Oxide Template with Palladium as a Top Electrode / D. Ding [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* – 2007. – Vol. 124, № 1. – P. 12–17.
6. Metal-Modified and Vertically Aligned Carbon Nanotube Sensors Array for Landfill Gas Monitoring Applications / M. Penza [et al.]. – *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21, № 10. – Art. 105501.
7. Room-Temperature, Selective Detection of Benzene at Trace Levels Using Plasma-Treated Metal-Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes / R. Leghrib // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, № 12. – P. 3477–3484.
8. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs / N. P. Boroznina [et al.] // *Chemosensors*. – 2019. – Vol. 7. – P. 1–7.
9. Three-Terminal CNTS Gas Sensor for N₂ Detection / C. Huang [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – Vol. 14, № 11–12. – P. 1872–1875.
10. Understanding the Sensor Response of Metal-Decorated Carbon Nanotubes / D. R. Kauffman [et al.] // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 958–963.

11. Zaporotskova, I. V. Sensor Activity with Respect to Alkali Metals of a Carbon Nanotube Edge-Modified with Amino Group / I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov, N. P. Boroznina // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 62, № 11. – P. 1458–1469.

REFERENCES

1. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V. Comparative Analysis of Sensor Activity of Carbon Nanotubes Modified with Functional Groups. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, art. 03046.
2. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V. Modeling the Sensing Activity of Carbon Nanotubes Functionalized with the Carboxyl, Amino, or Nitro Group Toward Alkali Metals. *Russian Microelectronics*, 2017, vol. 46, pp. 580–584.
3. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V. Sensitivity of Carboxyl-Modified Carbon Nanotubes to Alkaline Metals. *Nanosystems: physic, chemistry, mathematics*, 2018, vol. 9, pp. 79–84.
4. Abdelhalim A., Winkler M., Loghin F., Zeiser C., Lugli P., Abdellah A. Highly Sensitive and Selective Carbon Nanotube-Based Gas Sensor Arrays Functionalized with Different Metallic Nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, vol. 220, pp. 1288–1296.
5. Ding D., Chen Z., Rajaputra S., Singh V. Hydrogen Sensors Based on Aligned Carbon Nanotubes in an Anodic Aluminum Oxide Template with Palladium as a Top Electrode. *Sens. Actuators B Chem.*, 2007, vol. 124, pp. 12–17.
6. Penza M., Rossi R., Alvisi M., Serra E. Metal-Modified and Vertically Aligned Carbon Nanotube Sensors Array for Landfill Gas Monitoring Applications. *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, art. 105501.
7. Leghrib R., Felten A., Demoisson F., Reniers F., Pireaux J.-J., Llobet E. Room-Temperature, Selective Detection of Benzene at Trace Levels Using Plasma-Treated Metal-Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 3477–3484.
8. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Dryuchkov E.S. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs. *Chemosensors*, 2019, vol. 7, pp. 1–7.
9. Huang C., Huang B., Jang Y., Tsai M., Yeh C. Three-Terminal CNTS Gas Sensor for N₂ Detection. *Diam. Relat. Mater.*, 2005, vol. 14, pp. 19–24.
10. Kauffman D.R., Sorescu D.C., Schofield D.P., Allen B.L., Jordan K.D., Star A. Understanding the Sensor Response of Metal-Decorated Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, pp. 958–963.
11. Zaporotskova I.V., Kozhitov L. V., Boroznina N.P. Sensor Activity with Respect to Alkali Metals of a Carbon Nanotube Edge-Modified with Amino Group. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, pp. 1458–1469.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF CARBON DIOXIDE WITH MODIFIED FUNCTIONAL GROUPS OF NANOTUBES ¹

Lev V. Kozhitov

Doctor of Sciences (Engineering), Professor,
Department of Technology of Electronic Materials,
National Research Technological University “MISIS”
kozhitov@misis.ru
Prosp. Leninsky, 4, 119049 Moscow, Russian Federation

Irina V. Zaporotskova

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

Natalia P. Boroznina

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
boroznina.natalya@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Sergey V. Boroznin

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
boroznin@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Vladimir V. Akatiev

Senior Lecturer, Associate Professor,
Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. The article presents a theoretical study of the possibility of interaction of one of the most common substances in nature – carbon dioxide – with modified functional carboxyl and amine groups of carbon nanotubes and borocarbon nanotubes of the BC5 type. The article analyzes the results of the interaction and provides a comparative analysis of the efficiency of the sorption interaction of a nanosystem with a carbon dioxide molecule. The performed studies prove the implementation of a weak physical sorption interaction between a nanosystem consisting of a carbon nanotube, a boundary-modified amine group, and a carbon dioxide molecule. This allows us talking about a possible sensory interaction that will allow

using such a complex to detect a micro amount of a substance-carbon dioxide. Based on this, it can be concluded that modified carbon nanotubes can be elements of sensors for determining the quality of indoor air, act as probes for cantilevers of atomic force microscopes and other devices. Recommendations are given for further use of the results as a basis for creating a highly sensitive new-generation sensor device for detecting micro-quantities of substances.

Key words: nanotubes, sensor devices, carbon dioxide molecule, sorption interaction, modification.