



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2023.3.1>

УДК 544:538.95

ББК 22.353.2-2



СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ БОРА

Сергей Владимирович Борознин

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

Аннотация. Нанотрубки, будучи одним из самых востребованных материалов нанотехнологии, находят себе все новые области применения, в частности использование их в качестве высокочувствительных сенсоров. Однако при практическом применении нанотрубок зачастую оказывается, что, несмотря на положительные сорбционные свойства, изменение их электронного состояния не происходит после захвата анализируемого вещества. Данный факт существенно затрудняет возможность их использования в качестве сенсорных нанодатчиков. Одним из способов улучшения электронных свойств углеродных нанотрубок за счет создания на их поверхности гетероструктур выступает модифицирование различными атомами. При этом одним из самых эффективных для проведения реакции замещения веществом является бор. Он позволяет создать на поверхности нанотрубок перераспределение электронной плотности, не внося существенных изменений в топологию поверхности нанотрубки. В данной статье проводится анализ модельного эксперимента по изучению возможности использования самих нанотрубок в качестве высокочувствительных наносенсоров в отношении молекул углекислого газа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, сенсорные свойства, адсорбция, полупроводниковые наноматериалы.

В последнее время наблюдается увеличение исследований, связанных с сенсорными свойствами наноматериалов, поскольку это позволит как увеличить чувствительность су-

ществующих сенсоров [15], так и предложить новые нанoeлектронные решения для управления ими [3]. С момента открытия углеродных нанотрубок, большое число работ посвя-

щено конкретно данному направлению исследований [11]. Однослойные углеродные нанотрубки (далее – УНТ) привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своим уникальным поверхностным, механическим, химическим и электрическим свойствам [1; 21; 25]. Были исследованы различные возможности использования углеродных нанотрубок в промышленности, включая газовые сенсоры, поскольку они меняют свои электрические и проводящие свойства под воздействием адсорбируемых атомов и молекул [7]. При этом углеродные нанотрубки имеют целый ряд и других преимуществ по сравнению с традиционными используемыми в сенсорной промышленности материалами, среди которых налаженная технология их получения, возможность многократного использования, большой набор газов, в отношении которых они могут быть применены [14] в сочетании с высокой чувствительностью [19]. В настоящее время изучение газовых сенсоров крайне важно как для промышленности, так и окружающей среды [20]. Благодаря своей высокой удельной поверхности и структуре, аналогичной полому цилиндру [17], углеродные нанотрубки нашли активное применение в качестве биологических, химических, электро-механических сенсоров газовых атомов [18]. Реальные эксперименты только подтверждают высказанные предположения [2].

Квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности (Density functional Theory – DFT), являются реальной возможностью предсказать физико-химические свойства материалов. Модельные эксперименты позволяют создать детальную структуру углеродной нанотрубки, получить представление о ее основных физико-химических свойствах. Проведение теоретических расчетов также экономит часть времени и ресурсов, которые тратятся, как правило, на проведение экспериментов в лабораторных условиях, когда необходимо подбирать прекурсоры и условия эксперимента.

Но без связи с реальными исследованиями становится непонятно, в какую сторону двигаться наноматериаловедам в вопросах изучения новых материалов. Так, появившиеся в последнее время сообщения о новых методах изготовления многостенных углеродных

нанотрубок, допированных атомами бора, представляют большой интерес как с исследовательской, так и с промышленной точки зрения. В частности, сообщается о получении бороуглеродных нанотрубок каталитическим пиролизом [9; 24], электродуговым разрядом [22], различными химическими реакциями [10; 12], плазменно-искрового спекания [4], и лазерного испарения [23]. Однако среди этих методов химическое осаждение из паровой фазы (CVD) было признано наиболее перспективным и эффективным методом, поскольку оно облегчает получение углеродных нанотрубок с примесными атомами бора с высоким выходом без побочных продуктов.

В работе [13] рассматривается возможность модифицирования нанотрубок рядом материалов для использования их в качестве высокочувствительных сенсоров по детектированию молекул фосгена, но как показано в статье [6] в реальности успешно наблюдаются только модифицированные бором углеродные нанотрубки, несмотря на множество предлагаемых веществ для модифицирования. Поэтому наиболее существенным будет сопоставление сенсорных свойств чистых углеродных нанотрубок и модифицированных бором в отношении ядовитого газа – фосгена. Оказалось, что успешная адсорбция, а точнее физическое присоединение за счет сил Ван-дер-Ваальса возможно для обоих видов нанотрубок. Однако, при присоединении к чистой углеродной нанотрубке, фосген не оказывает существенного влияния на электронно-энергетическое строение и, соответственно, не меняет проводящие характеристики материала, что делает тяжелым его детектирование с помощью УНТ. При добавлении модифицирующих атомов бора, процесс адсорбирования сопровождается появлением дополнительных уровней в зонном строении нанотрубки и наблюдается перенос электронной плотности с молекулы фосгена на поверхность нанотрубки. Поэтому углеродные боросодержащие нанотрубки являются более предпочтительным материалом для создания наносенсоров, согласно теоретическим расчетам.

Исследователи [5] применили изготовленную композитную нанопленку боросодержащих нанотрубок с наночастицами золота для определения дофамина и адреналина в биологичес-

ких образцах. Проведенные исследования показали, что анализ содержания дофамина и адреналина в свиной крови с применением наносенсоров на основе модифицированных бором и наночастицами золота углеродных нанотрубок является эффективным, точным и воспроизводимым. То есть данный материал может успешно применяться на практике и в других биологических образцах. Также себя повели данные и при добавлении в образцы мочевой кислоты. То есть не произошло размывания и перекрытия пиков. Возможность определения содержания дофамина и адреналина осталась на таком же высоком уровне, как и ранее. То есть данные наносенсоры могут быть успешно использованы на практике для решения важных для медицины задач.

В рассмотренных выше примерах описываются случаи использования модифицированных углеродных нанотрубок в качестве сенсоров. В обоих случаях применение данного наноматериала крайне важно и позволяет решать существенные исследовательские и промышленные задачи. Однако, в этих исследованиях в одном случае рассматриваются углеродные нанотрубки, модифицированные только атомами бора, а в другом – дополнительно наночастицами золота. Поэтому интересной исследовательской задачей является выяснение, требует ли к себе такой вид наноматериала, как бороуглеродная нанотрубка, дополнительной модификации или нет? Для выяснения данного обстоятельства нами был проведен модельный эксперимент по изучению сенсорных свойств в отношении молекулы углекислого газа обычной бороуглеродной нанотрубки, содержащей 15 % примесных атомов бора и модифицированных карбоксильной группой, поскольку такой вид модификации хорошо известен и налажена технология получения карбоксилированных углеродных нанотрубок [7].

Поверхностное модифицирование карбоксильной группой углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора

Для построения модели нанобъекта был исследован механизм модифицирования BC_5 нанотрубки карбоксильной группой при присоединении группы $-COOH$ на поверхность бороуглеродного тубулена [16].

В качестве наиболее вероятных адсорбционных центров при взаимодействии углеродной бороуглеродной нанотрубки с $COOH$ -группой были выбраны атомы поверхности BC_5 нанотрубок: атом углерода для первого варианта (I) и атом бора для второго варианта (II). При проведении расчетов механизмов взаимодействия углеродная бороуглеродная нанотрубка была изучена в рамках модели МК с применением метода теории функционала плотности (DFT). Длина кластера выбиралась такой, чтобы избежать влияния на процесс краевых эффектов, а именно рассмотрены пять выполненных гексагонами колец вдоль центральной оси нанотрубки общей длиной 0,15 нм. Для компенсации оборванных химических связей на границе кластера были использованы псевдоатомы с необходимой валентностью. В рассматриваемом случае на эту роль хорошо подходят атомы водорода, играющие роль псевдоатомов (рис. 1).

Процесс адсорбции карбоксильной группы для варианта I моделировался следующим образом: группа $-COOH$ пошагово приближалась к атому углерода поверхности бороуглеродной нанотрубки, находящемуся примерно в середине кластера. Выполненные расчеты в рамках функционала B3LYP и базиса 6-31G помогли определить энергию системы на каждом этапе, в результате чего стало возможным построить графики зависимости энергии

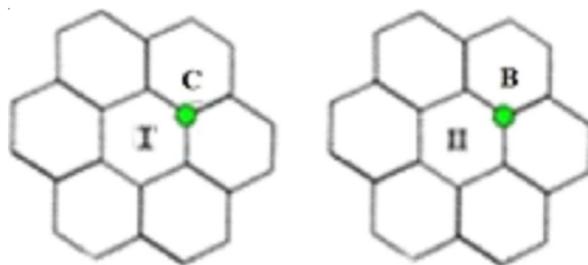


Рис. 1. Варианты ориентации карбоксильной группы относительно поверхности нанотрубок

от расстояния взаимодействия COOH-группы с нанотрубкой в случае расположения адсорбционного центра на атоме углерода нанотрубки типа BC_5 . Вид профилей поверхности потенциальной энергии показал, что при взаимодействии карбоксильной группы с нанотрубкой происходит ее адсорбция, приводящая к поверхностной модификации тубулена. Факт адсорбции подтверждает наличие минимума на профиле поверхности потенциальной энергии на расстоянии, характерном для образования химической связи между входящими в исследуемые наноструктуры атомами. Для образования адсорбционного комплекса « BC_5 -нанотрубка-COOH» были установлены следующие параметры процесса: $r_{ад} = 0,2$ нм, $E_{ад} = -5,89$ эВ (рис. 2).

Граничное модифицирование карбоксильной группой углеродной нанотрубки с примесными атомами бора типа BC_5

Следующий процесс адсорбции карбоксильной группы для варианта II моделировался таким же образом: карбоксильная группа пошагово приближалась к атому бора поверхности бороуглеродной НТ. По результатам квантово-химических расчетов были построены профили поверхностей потенциальной энергии процессов адсорбции карбоксильной группы на атом бора поверхности углеродных бороусодержащих (4, 4) нанотрубок типа BC_5 .

Анализ энергетических кривых также показал, что на профиле поверхности потенциальной энергии присутствует энергетический минимум на расстоянии, характерном для химической адсорбции. В случае локализации адсорбционного центра вблизи атома бора поверхности нанотрубки типа BC_5 основные параметры образования адсорбционного комплекса таковы: $r_{ад} = 0,21$ нм, $E_{ад} = -5,89$ эВ (см. рис. 3).

Помимо поверхностного модифицирования, в литературе также встречается механизм краевой функционализации [16]. Для определения более вероятного способа функционализации, было проведено моделирование процесса присоединения карбоксильной группы к открытой границе бороуглеродной нанотрубки BC_5 . Моделирование фрагмента бороусодержащей нанотрубки, взаимодействующей с карбоксильной группой для определения возможности краевой функционализации, происходило следующим образом [8]. Ближайший к группе торец кластера нанотрубки был открыт, а другой (для моделирования нанотрубки бесконечной длины) был замкнут псевдоатомами водорода. Были исследованы 2 варианта присоединения карбоксильной группы: I) к атому углерода на границе НТ; II) к атому бора (см. рис. 4).

Процесс присоединения карбоксильной группы для варианта I моделировался следующим образом: группа -COOH пошагово приближалась к атому углерода на границе бороуглеродной НТ. После проведения квантово-хими-

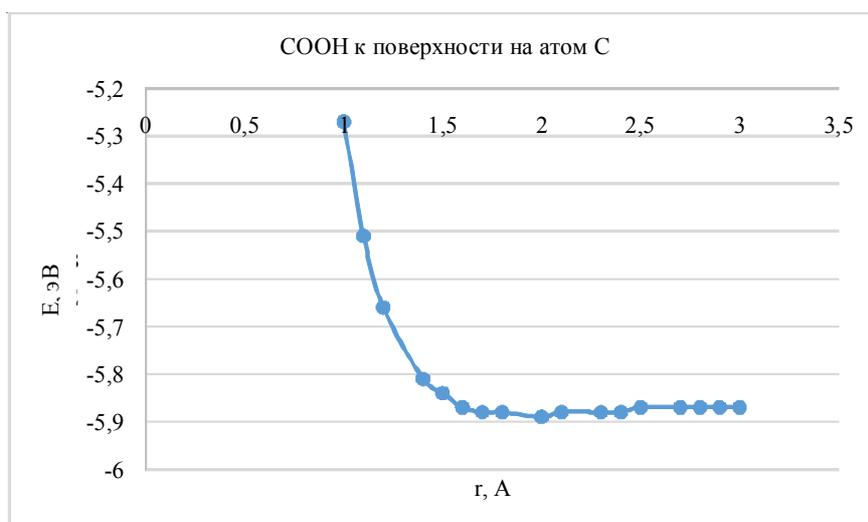


Рис. 2. Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции карбоксильной группы на атоме углерода BC_5 нанотрубки типа (4, 4)

ческих расчетов стало возможно получить профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия карбоксильной группы с открытой границей нанотрубки. Вид профиля продемонстрировал возможность присоединения группы к границе НТ, это иллюстрируется минималь-

ным значением энергии на кривой (рис. 5). Для варианта приближения карбоксильной группы к атому С на границе тубулена точка локализации энергетического минимума находится на расстоянии 0,16 нм от границы, энергия адсорбции составляет $-0,78$ эВ (см. рис. 6).

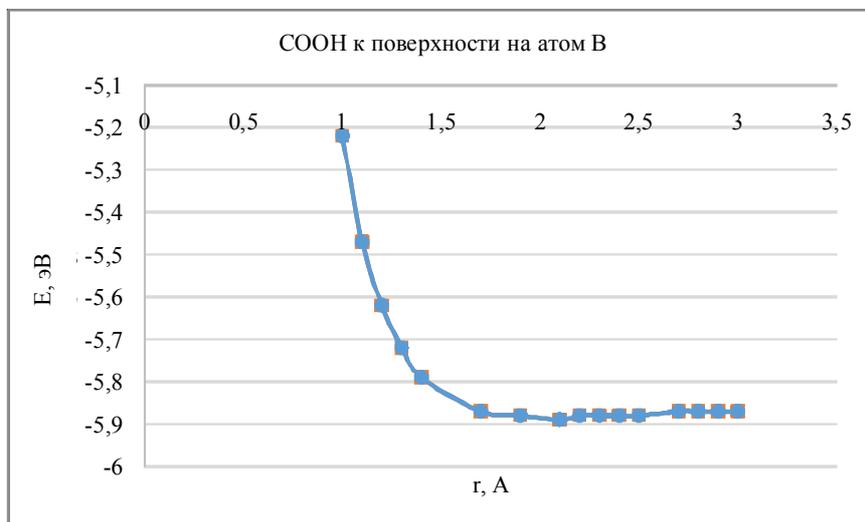


Рис. 3. Профиль потенциальной энергии процесса адсорбции карбоксильной группы на атоме бора BC_5 нанотрубки

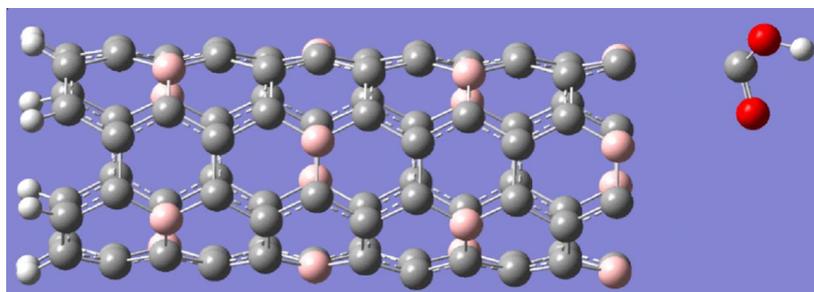


Рис. 4. Модель присоединения карбоксильной группы к атому углерода на открытой границе BC_5 нанотрубки

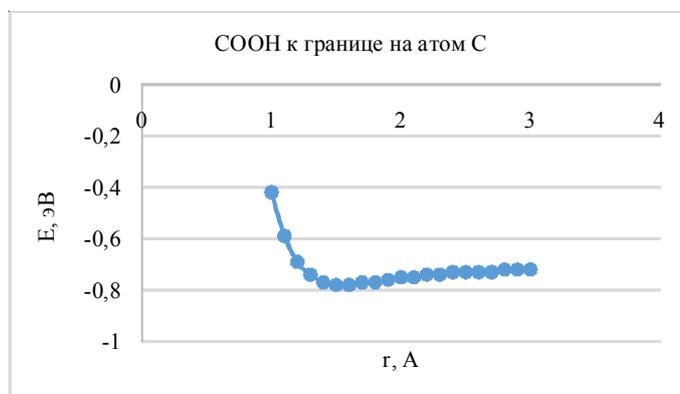


Рис. 5. Энергетическая кривая процесса взаимодействия карбоксильной группы, ориентированной на атом углерода, с открытой границей BC_5 нанотрубки типа (4, 4)

Следующий процесс присоединения карбоксильной группы для варианта II моделировался так: карбоксильная группа пошагово приближалась к атому бора, расположенному на открытом торце углеродной боросодержащей НТ типа BC_5 . Проведенные квантово-химические расчеты позволили построить график зависимости энергии от расстояния взаимодействия исследуемого явления. Вид профиля поверхности потенциальной энергии, приведенный на рисунке 7, позволяет сделать вывод о возможности создания для этого варианта наносенсорного комплекса: расстояние между функциональной группой и нанотрубкой 0,16 нм, энергия адсорбции составляет $-0,79$ эВ.

Взаимодействие модифицированных борууглеродных нанотрубок с молекулой углекислого газа

Для изучения чувствительности наноструктур в отношении молекул углекислого газа

моделировался процесс их взаимодействия с борууглеродной нанотрубкой BC_5 типа (4, 4). На первом этапе моделировалось присоединение молекул к ее поверхности. Молекулы были ориентированы перпендикулярно поверхности наноструктуры в положениях, представленных на рисунке 8.

Молекула CO_2 приближалась к атомам бора или углерода поверхности, расположенным в центре кластера, чтобы на исследуемый процесс не оказывали влияние граничные эффекты. Молекула приближалась к нанотрубке с шагом 0,01 нм вдоль перпендикуляра, соединяющего молекулу и адсорбционный центр. При этом ближайшим атомом к поверхности нанотрубки выбирался один из атомов кислорода молекулы углекислого газа, а сама она была ориентирована вдоль перпендикуляра к продольной оси нанотрубки так, что валентный угол между атомами О составлял 180° . Расчеты позволили вычислить энергию процесса взаимодействия, изменения которой

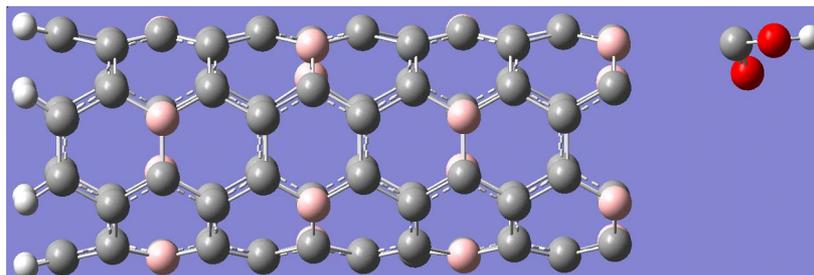


Рис. 6. Модель присоединения карбоксильной группы к атому бора открытой границы BC_5 нанотрубки

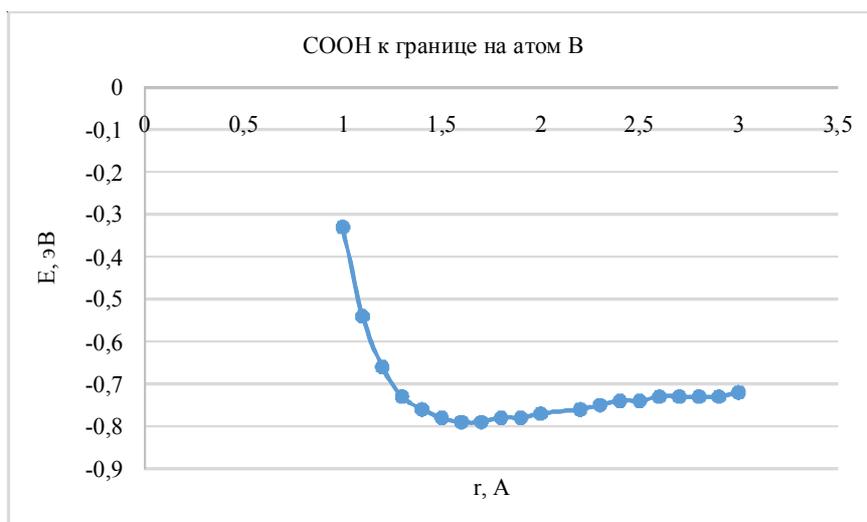


Рис. 7. Профиль потенциальной энергии процесса присоединения карбоксильной группы к атому бора открытой границы BC_5 нанотрубки

в зависимости от расстояния между молекулой и атомом поверхности нанотрубки, изображены на рисунке 9. На графике показано изменение энергии взаимодействия при приближении молекулы углекислого газа к различным атомам поверхности нанотрубки [8]. Энергия взаимодействия составила $-1,6$ эВ на расстоянии $0,28$ нм при взаимодействии молекулы с атомом бора и $-1,2$ эВ на расстоянии $0,3$ нм для случая приближения к атому углерода (рис. 9).

Для сравнения эффективности улавливания молекул CO_2 модифицированной карбоксильной группой углеродной боросодержащей нанотрубки типа BC_5 были рассмотрены механизмы ее взаимодействия с молекулой углекислого газа. Молекула углекислого газа присоединялась в двух вариантах, представленных на рисунках 10 и 11. А именно, в качестве адсорбционного центра был выбран атом кис-

лорода карбоксильной группы, так как ранее при проведении подобных расчетов этот центр показал лучшую эффективность по сравнению с атомом водорода, выбранным в качестве второго адсорбционного центра. Молекула углекислого газа также, как и в случае взаимодействия с немодифицированной трубкой, ориентировалась атомом кислорода так, что располагалась перпендикулярно оси нанотрубки.

При исследовании граничного модифицирования в качестве адсорбционного центра функциональной группы также был выбран атом кислорода. Молекула взаимодействовала с системой, приближаясь к ней краевым атомом кислорода, и располагалась параллельно оси нанотрубки.

На рисунке 12 приведены энергетические кривые изучаемых процессов, полученные на основании результатов квантово-химических расчетов.

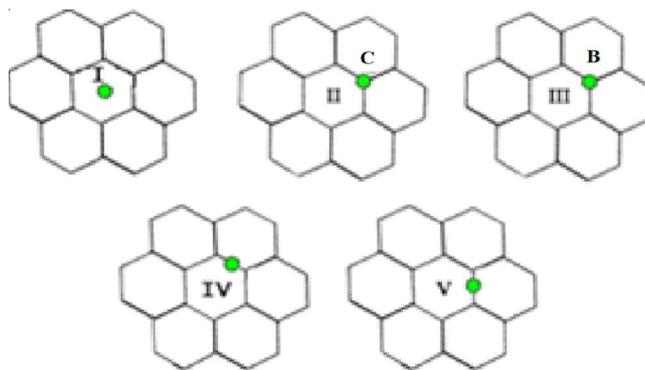


Рис. 8. Варианты ориентации молекулы диоксида углерода относительно поверхности нанотрубок

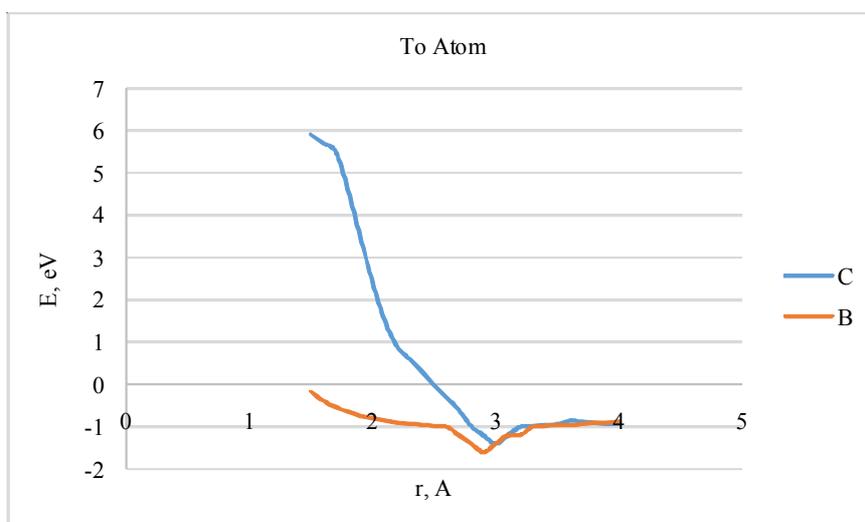


Рис. 9. Энергетическая кривая взаимодействия CO_2 с поверхностью немодифицированной BC_5 нанотрубки при присоединении к атомам С или В

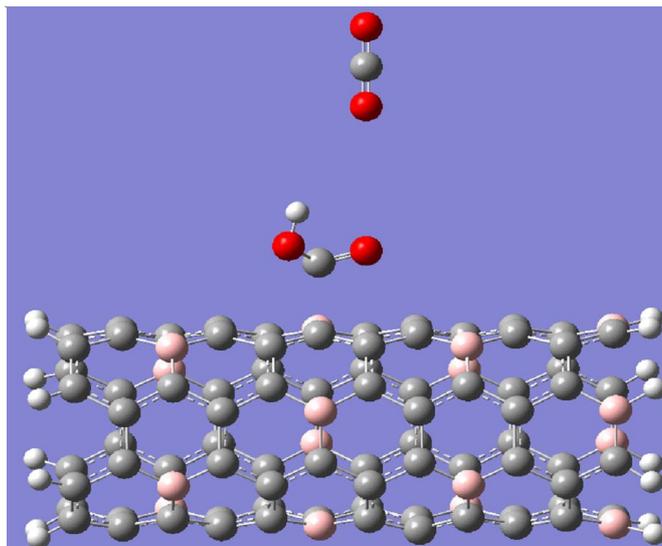


Рис. 10. Модель присоединения молекулы диоксида углерода к атому углерода карбоксильной группы, модифицирующей поверхность BC_5 -нанотрубки

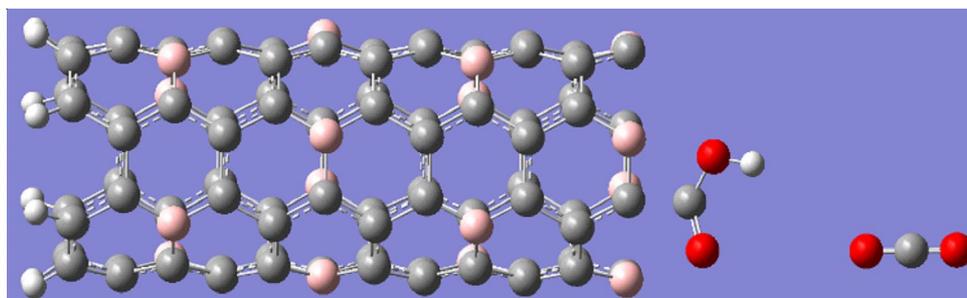


Рис. 11. Модель присоединения молекулы диоксида углерода к атому углерода карбоксильной группы, модифицирующей границу BC_5 -нанотрубки

Все полученные в ходе модельного эксперимента результаты представлены в таблице 1.

Результаты компьютерного моделирования процессов показали, что происходит изменение энергии системы с образованием минимума при приближении молекулы к поверхности немодифицированной нанотрубки при расположении над атомами бора и углерода (позиция II и III) (рис. 8) Во всех остальных положениях на энергетических кривых отсутствовали минимумы, что говорит о невозможности адсорбции в этих точках. Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты установили, что адсорбция молекулы углекислого газа возможна при расположении молекулы над атомами бора и углерода поверхности бороуглеродной BC_5 нанотрубки, как показано на рисунке 8.

Изученные BC_5 нанотрубки можно рассматривать в качестве элементов противопо-

жарных датчиков для идентификации углекислого газа. При присоединении к поверхности нанотрубки молекулы углекислого газа наблюдалось изменение ширины запрещенной щели системы, как это показано в таблице 2. Функционирование датчиков основано на адсорбции молекул CO_2 с последующим детектированием, возможным благодаря изменению проводящих свойств нанообъектов. При присоединении данной молекулы к модифицированной карбоксильной группой BC_5 нанотрубке происходит адсорбция в обоих рассматриваемых случаях.

При этом модифицирование нанотрубки не улучшает сорбционных свойств бороуглеродного тубулена, содержащего 15 процентов примесных замещающих атомов бора. Поэтому изготовление подобных нанодатчиков не будет требовать дополнительной подготовки.

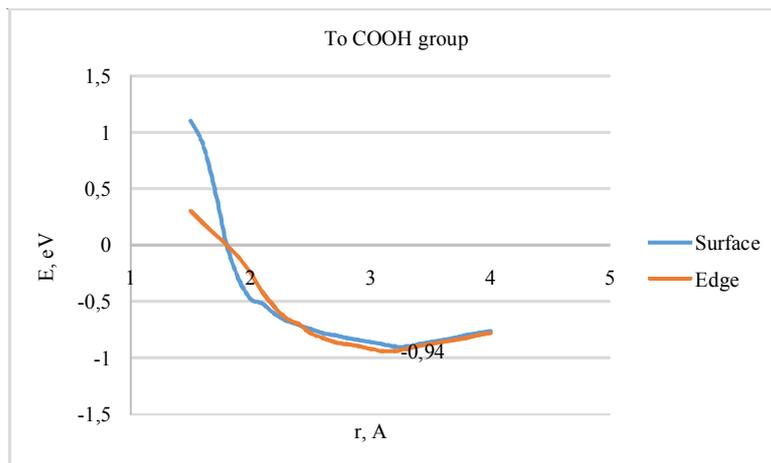


Рис. 12. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы углекислого газа с сенсорным комплексом, состоящим из углеродной боросодержащей нанотрубки типа BC_5 и присоединенной к ней карбоксильной группы:

Surface – соответствует случаю поверхностного модифицирования нанотрубки функциональной группой;
Edge – соответствует случаю граничной функционализации

Таблица 1

Основные энергетические параметры присоединения молекулы углекислого газа к нанотрубке BC_5 без модификации и НТ, модифицированной $COOH$ группой

Адсорбционный центр	Расстояние адсорбции, $r_{ад}$, нм	Энергия адсорбции, эВ
С атом	0,3	1.2
В атом	0,28	1.6
$COOH$ к поверхности	0,33	0.9
$COOH$ к краю	0,32	0.94

Таблица 2

Изменение ширины запрещенной щели углеродной боросодержащей нанотрубки типа BC_5 при взаимодействии с карбоксильной группой и молекулой углекислого газа

Вид наноструктуры	Адсорбционный центр	ΔE_g , эВ
Нанотрубка типа BC_5		0,47
Нанотрубка + $COOH$ (граничная функционализация)	Атом С	0,28
	Атом В	0,24
Нанотрубка + $COOH$ (поверхностная функционализация)	Атом С	0,19
	Атом В	0,07
CO_2+BC_5 НТ	Атом С	0,46
CO_2+BC_5 НТ	Атом В	0,46

Заключение

Как было установлено, появление примесных атомов бора позволяет открыть новые грани в сфере промышленного использования углеродных нанотрубок. Для использования их в качестве сенсорных устройств становится крайне важным введение именно при-

месных атомов бора, поскольку, как показал ряд проведенных ранее исследований, именно гетероструктура позволяет сделать углеродную нанотрубку более чувствительной к различным воздействиям химических веществ. При этом, только атомы бора, в силу своих пространственных и электронных характеристик, могут быть встроены в поверхность

углеродной нанотрубки без существенного изменения ее поверхностной топологии. Изменение электронного строения же влечет за собой повышение чувствительности наносенсоров в отношении различных веществ.

Известно, что при проведении эксперимента, часто пользуются дополнительными легирующими элементами, позволяющими повышать чувствительность датчиков. В случае с боросодержащими нанотрубками также наблюдаются такие исследования, показывающие их эффективность. Но есть ли в них целесообразность? Ответа на данный вопрос обратимся к выводам по последней части статьи.

При присоединении молекулы к чистой немодифицированной нанотрубке величина энергии адсорбции во обоих случаях больше, чем при контакте с модифицированной наноструктурой для случая ее модификации карбоксильной группой. Наблюдалось изменение электронной плотности вблизи адсорбционного центра. В случае взаимодействия с атомом бора поверхности происходит перенос плотности на молекулу углекислого газа, а при взаимодействии с атомом углерода – в сторону поверхности нанотрубки.

Таким образом, можно сделать вывод, что первые два рассматриваемых механизма – наиболее вероятные для реализации, что может быть использовано при создании противопожарных устройств нового поколения, использующих наноструктуры на основе УНТ. Это позволяет сделать вывод, что для управления сорбционными свойствами углеродных нанотрубок в целях использования их в противопожарных устройствах достаточно лишь модифицировать их примесными атомами бора без введения дополнительных функциональных групп.

REFERENCES

1. Azam M.A., Jantan N.H., Dorah N. et al. Activated Carbon and Single-Walled Carbon Nanotube Based Electrochemical Capacitor in 1M LiPF₆ Electrolyte. *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 69, pp. 20-23.
2. Baei M.T., Soltani A.R., Moradi A.V., Tazikeh Lemeski E. Adsorption Properties of N₂O on (6,0), (7,0), and (8,0) Zigzag Single-Walled Boron Nitride Nanotubes: A Computational Study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 970, no. 1-3, pp. 30-35.
3. Bistamam M.S.A., Azam M.A. Tip-Growth of Aligned Carbon Nanotubes on Cobalt Catalyst Supported by Alumina Using Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Results in Physics*, 2014, vol. 4, pp. 105-106.
4. Sato Y., Nishizaka H., Motomiya K. et al. Boron-Assisted Transformation to Rod-Like Graphitic Carbons from Multi-Walled Carbon Nanotubes in Boron-Mixed Multi-Walled Carbon Nanotube Solids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, vol. 3, no. 7, pp. 2431-2439.
5. Tsierkezos N.G., Ritter U., Nugraha Thaha Y. et al. Boron-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes as Sensing Material for Analysis of Dopamine and Epinephrine in Presence of Uric Acid. *Chemical Physics Letters*, 2018, vol. 710, pp. 157-167.
6. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Emerging Applications – A Review. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 427, art. 131616.
7. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Y.N., Kozhitov L.V. Carbon Nanotubes: Sensor Properties. A Review. *Modern Electronic Materials*, 2016, vol. 2, no. 4, pp. 95-105.
8. Boroznina N., Zaporotskova I., Boroznin S. et al. *Comparative Analysis of Sensory Activity of Carbon Nanotubes with Boundary Modification*. 2020.
9. Koós A.A., Dillon F., Obraztsova E.A. et al. Comparison of Structural Changes in Nitrogen and Boron-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 11, pp. 3033-3041.
10. Kim Y.A., Aoki S., Fujisawa K. et al. Defect-Assisted Heavily and Substitutionally Boron-Doped Thin Multiwalled Carbon Nanotubes Using High-Temperature Thermal Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no. 8, pp. 4454-4459.
11. EL-Barbary A.A., Eid K.M., Kamel M.A. et al. Effect of Tubular Chiralities and Diameters of Single Carbon Nanotubes on Gas Sensing Behavior: A DFT Analysis. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2014, vol. 04, no. 2, pp. 66-74.
12. Shiraishi S., Kibe M., Yokoyama T. et al. Electric Double Layer Capacitance of Multi-Walled Carbon Nanotubes and B-Doping Effect. *Applied Physics A*, 2006, vol. 82, no. 4, pp. 585-591.
13. Katta S.S., Yadav S., Pratap Singh A. et al. Investigation of Pristine and B/N/Pt/Au/Pd Doped Single-Walled Carbon Nanotube as Phosgene Gas Sensor: A First-Principles Analysis. *Applied Surface Science*, 2022, vol. 588, art. 152989.
14. Jung D., Han M., Lee G.S. Gas Sensor Using a Multi-Walled Carbon Nanotube Sheet to Detect Hydrogen Molecules. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, vol. 211, pp. 51-54.

15. Kodi Pandyan R., Seenithurai S., Mahendran M. Carbon Monoxide Adsorption on Transition Element-Doped Single Wall Carbon Nanotube. *Indian Journal of Physics*, 2012, vol. 86, no. 8, pp. 677-680.
16. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V. et al. On the Practicability of Sensors Based on Surface-Carboxylated Boron-Carbon Nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 74-78.
17. Gowtham S., Scheicher R.H., Ahuja R. et al. Physisorption of Nucleobases on Graphene: Density-Functional Calculations. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, no. 3, art. 033401.
18. Rawat D.S., Calbi M.M., Migone A.D. Equilibration Time: Kinetics of Gas Adsorption on Closed- and Open-Ended Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no. 35, pp. 12980-12986.
19. Roberts M.E., LeMieux M.C., Bao Z. Sorted and Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Networks for Transistor-Based Aqueous Chemical Sensors. *ACS Nano*, 2009, vol. 3, no. 10, pp. 3287-3293.
20. Ruixue D., Yintang Y., Lianxi L. Working Mechanism of a SiC Nanotube NO₂ Gas Sensor. *Journal of Semiconductors*, 2009, vol. 30, no. 11, art. 114010.
21. Seman R.N.A.R., Azam M.A., Mohamad A.A. Systematic Gap Analysis of Carbon Nanotube-Based Lithium-Ion Batteries and Electrochemical Capacitors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 75, pp. 644-659.
22. Czerw R., Chiu P.-W., Choi Y.-M. et al. Substitutional Boron-Doping of Carbon Nanotubes. *Current Applied Physics*, 2002, vol. 2, no. 6, pp. 473-477.
23. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C. et al. Synthesis and Characterization of Boron-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes Produced by the Laser Vaporization Technique. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, no. 10, pp. 2558-2566.
24. Mamo M.A., Sustaita A.O., Tetana Z.N. et al. Undoped, Nitrogen-Doped and Boron-Doped Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(vinyl Alcohol) Composite as Active Layer in Simple Hydrostatic Pressure Sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, vol. 24, no. 10, pp. 3995-4000.
25. Asyadi Azam M., Abd Rashid M.W., Isomura K. et al. X-Ray and Morphological Characterization of Al-O Thin Films Used for Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Growth. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 620, pp. 213-218.

SENSORY PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES CONTAINING IMPURITY BORON ATOMS

Sergey V. Boroznin

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

Abstract. Nanotubes, being one of the most sought-after materials in nanotechnology, are finding new applications. One such area is their use as highly sensitive sensors. However, in the practical application of nanotubes, it often turns out that, despite their positive sorption properties, the change in their electronic state does not occur after the capture of the analyzed substance. This fact significantly complicates the possibility of their use as sensor nanosensors. One of the ways to improve the electronic properties of carbon nanotubes by creating heterostructures on their surface is by modifying them with different atoms. In this case, one of the most effective for the substitution reaction is boron. It enables the creation of redistribution of electron density on the surface of nanotubes while making no significant changes to the topology of the nanotube surface. This paper analyzes a model experiment to study the possibility of using the nanotubes themselves as highly sensitive nanosensors with respect to carbon dioxide molecules. It is concluded that in order to control the sorption properties of carbon nanotubes for their use in fire-fighting devices, it is sufficient to modify them with impurity boron atoms without the introduction of additional functional groups.

Key words: carbon nanotubes, boron-carbon nanotubes, structural modification, sensor properties, adsorption, semiconductor nanomaterials.