



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.2.2>

УДК 538.9:546.27

ББК 22.353.2

ГАЗОВЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ¹

Андрей Олегович Голов

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
NIm-221_891593@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

Павел Александрович Запороцков

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

Наталья Павловна Борознина

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

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

Ксения Юрьевна Веревкина

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

Аннотация. Нанотрубки, являясь одним из самых востребованных материалов нанотехнологии, находят новые области применения, например, использование их в качестве фильтров вредных газов. Однако при практическом применении нанотрубок зачастую оказывается, что после захвата анализируемого вещества изменения их электронного состояния не происходит. Это затрудняет фиксацию факта адсорбции вещества электронными устройствами, например сенсорными датчиками. Одним из способов решения данной проблемы может стать модифицирование поверхности углеродных нанотрубок различными атомами, что приводит к созданию нанотубулярных гетероструктур. Одним из наиболее эффективных для проведения реакции замещения веществом является бор. Он позволяет создать на поверхности нанотрубок перераспределение электронной плотности, при этом не внося существенных изменений в топологию поверхности нанотрубки. Это, в свою очередь, приводит к изменению электронно-энергетического строения получаемых систем и может привести к более выраженному изменению этого строения при сорбции атомов и молекул на поверхности таких модифицированных нанотрубок. В данной статье проводится анализ влияния борных примесей различных концентраций на сенсорную активность таких модифицированных бором углеродных нанотрубок в отношении диоксида серы для исследования возможности использования таких бороуглеродных систем в качестве материала высокоэффективных сенсоров.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, борные примеси, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, сенсорные свойства.

Введение

Диоксид серы является одним из основных газов, загрязняющих атмосферу. Большую опасность представляет собой загрязнение соединениями серы, которые выбрасываются в атмосферу при сжигании угольного топлива, нефти и природного газа, а также при выплавке металлов и производстве серной кислоты. Серный ангидрид образуется при постепенном окислении сернистого ангидрида кислородом воздуха с участием света. Конечным продуктом реакции является аэрозоль серной кислоты в воздухе, раствор в дождевой воде (в облаках). Выпадая с осадками, она подкисляет почву [11]. Помимо глобального воздействия на окружающую среду, сернистый газ пагубно воздействует на организм человека, как это подробно описано в работе [12]. Кратковременное воздействие SO_2 может нанести вред дыхательной системе человека и

затруднить дыхание. Люди, страдающие астмой, особенно дети, чувствительны к этим последствиям SO_2 . Выбросы SO_2 , которые приводят к высоким концентрациям SO_2 в воздухе, как правило, также приводят к образованию других оксидов серы (SO_x). SO_x может вступать в реакцию с другими соединениями в атмосфере с образованием мелких частиц. Эти частицы способствуют загрязнению атмосферы твердыми частицами (ТЧ). Мелкие частицы могут проникать глубоко в легкие и в достаточном количестве может способствовать проблемам со здоровьем.

В связи с этим создание высокоэффективных сенсорных датчиков, способных улавливать изменение концентрации и наличие или отсутствие сернистого газа в атмосфере, позволит решить целый ряд проблем, среди наиболее важных из которых защита окружающей среды, охрана здоровья человека, повышение пожаробезопасности помещений [2–5].

Среди современных материалов, активно используемых в области создания сенсорных наноструктур, углеродные нанотрубки занимают лидирующие позиции благодаря своим особым поверхностным, механическим, химическим и электрическим свойствам [13–15]. Были исследованы различные возможности использования углеродных нанотрубок в качестве элементов сенсорных устройств, таких, к примеру, как газовые сенсоры [10]. Такая область применения обусловлена тем, что они меняют свои электрические и проводящие свойства под воздействием детектируемых атомов и молекул [5]. При этом углеродные нанотрубки имеют целый ряд и других преимуществ по сравнению с традиционными используемыми в сенсорных устройствах материалами, среди которых налаженная технология их получения, возможность многократного использования, большой набор идентифицируемых газов, в отношении которых они могут быть применены [7; 8], и их высокая чувствительность [1].

Одна из возможных проблем при использовании нанотрубок в качестве сенсоров для обнаружения вредных газов проявилась при изучении их взаимодействия с молекулами фосгена [9]. Они проявляли хорошие сорбционные свойства в отношении данного материала, но в силу неизменности своих электронных свойств, таких как ширина запрещенной зоны или изменение зарядового распределения, данные наноструктуры могли выступать лишь эффективными фильтрами, а не элементами сенсорных нанодатчиков. Для решения возникшей трудности авторами [3] был предложен механизм модификации нанотрубок различными материалами, среди которых наиболее эффективным оказался бор. При добавлении модифицирующих атомов бора взаимодействие с фосгеном приводило к появлению дополнительных уровней в зонном строении нанотрубки и наблюдался перенос электронной плотности от молекулы фосгена на поверхность нанотрубки. Поэтому углеродные боросодержащие нанотрубки являются более предпочтительным материалом для создания наносенсоров, согласно теоретическим расчетам.

Для того, чтобы предложить использование модифицированных бором углеродных нанотрубок в качестве материала сенсорных нанодатчиков для обнаружения сернистого газа, надо иметь четкое представление о процессах, сопровождающих поглощение SO_2 . Поскольку в последнее время рассматриваются несколько видов углеродных нанотрубок с различными содержаниями примесных атомов бора [6], то важным также является вопрос, при какой концентрации замещающих атомов В взаимодействие с SO_2 будет наиболее эффективным.

Квантово-химические расчеты и модельные эксперименты с использованием теории функционала плотности (Density functional Theory – DFT) позволяют предсказать физико-химические свойства материалов. Проведение теоретических расчетов экономит время и ресурсы, которые тратятся, как правило, на проведение экспериментов в лабораторных условиях, когда необходимо подбирать условия эксперимента.

Методология

Одним из наиболее апробированных и достоверных методов проведения модельных экспериментов и квантово-химических расчетов в настоящее время является теория функционала плотности. В ее основе лежит уравнение Кона-Шэма. Рассмотрим основные этапы его решения. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H)$$

Последний член в данном выражении отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{xc} = (T - T_S + U - V_H).$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность – между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая – между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности, перепишем функционал Кона-Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n].$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0$$

$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r), \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \Psi_{i\sigma}(r).$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже ϵ_{iy}) задает условие нормировки.

Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r).$$

Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)}$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Уравнение Кона-Шэма является обобщенным случаем теории Хартри. Точному описанию многоэлектронных эффектов препятствует сложность определения выражений для обменно-корреляционной энергии. То есть именно ему отводится главная роль в рассматриваемой теории.

Для изучения чувствительности наноструктур в отношении молекул сернистого газа моделировался процесс их взаимодействия с бороуглеродной нанотрубкой тип ВС₃. Данные структурные модификации соответствуют 25 % замещающих атомов бора соответственно. Моделировалось присоединение молекул к поверхности нанотрубок. Были рассмотрены кластеры нанотрубок типа зигзаг (6,6), содержащие 5 бороуглеродных гексагонов вдоль продольной оси трубки, границы которых были замкнуты псевдоатомами. Таким образом, длина кластера составляет 19,7 Å. Молекула SO₂ была ориентирована атомом серы перпендикулярно поверхности наноструктур и продольной оси нанотрубки так, что валентный угол между атомами О составлял 119°. Для устранения недостатков метода молекулярного кластера используются различные модификаторы, такие как комбинирование с другими методами расчета, например, методом функционала плотности, или использование более точных функционалов и базисных наборов для расчета взаимодействий между молекулами.

Были рассмотрены различные варианты положения молекулы сернистого газа над поверхностью нанотрубки. Они представлены на рисунке 1: 1) над центром гексагона; 2), 3) над

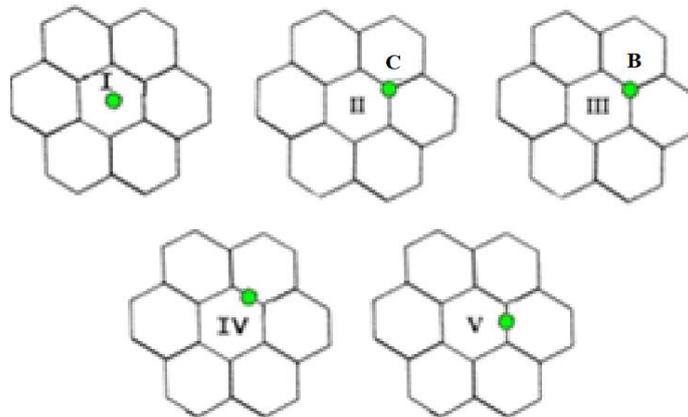


Рис. 1. Варианты ориентации молекулы сернистого газа относительно поверхности нанотрубок

атомами поверхности нанотрубки; 4) над центром связи, расположенной под углом к главной продольной оси нанотрубки; 5) над центром связи, перпендикулярной главной продольной оси нанотрубки. Молекула SO_2 приближалась к выбранным центрам поверхности, расположенным в середине кластера, чтобы на исследуемый процесс не оказывали влияние граничные эффекты. Молекула приближалась к нанотрубке с шагом 0,01 нм вдоль перпендикуляра, соединяющего молекулу и выбранный адсорбционный центр (атом С или В поверхности, середина связи между атомами).

Модельный эксперимент

На начальном этапе было рассмотрено взаимодействие нанотрубок, содержащих 25 % примесных атомов бора, с молекулой

диоксида серы. Визуализация модели представлена на рисунке 2. Расчеты позволили вычислить энергию процесса взаимодействия, все результаты отражены в таблице 1 и на рисунке 3.

Было установлено, что возможно присоединение молекулы сернистого газа не только при локализации сорбционных центров на атомах бора и углерода, но и на центрах связей между ними. Энергетические характеристики данных процессов приведены в таблице 1.

Также было установлено, что в случае нанотрубки с равновесной концентрацией бора и углерода (BC нанотрубки) адсорбция реализуется во всех случаях взаимодействия.

Сводные характеристики сорбционного взаимодействия молекулы сернистого газа с поверхностью бороуглеродных нанотрубок, содержащих различные концентрации атомов бора, приведены в таблице 1.

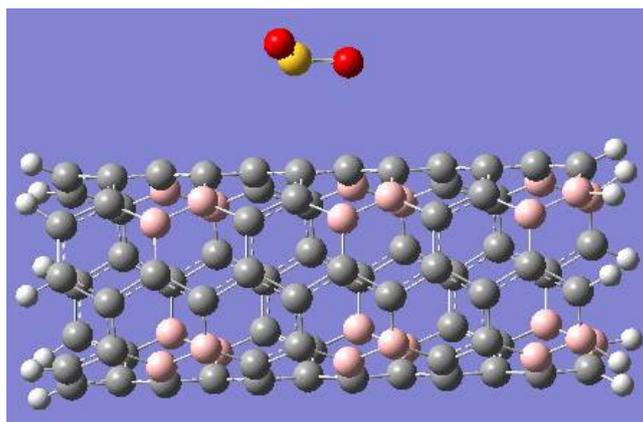


Рис. 2. Модель взаимодействующей молекулы SO_2 и бороуглеродной BC_3 нанотрубки

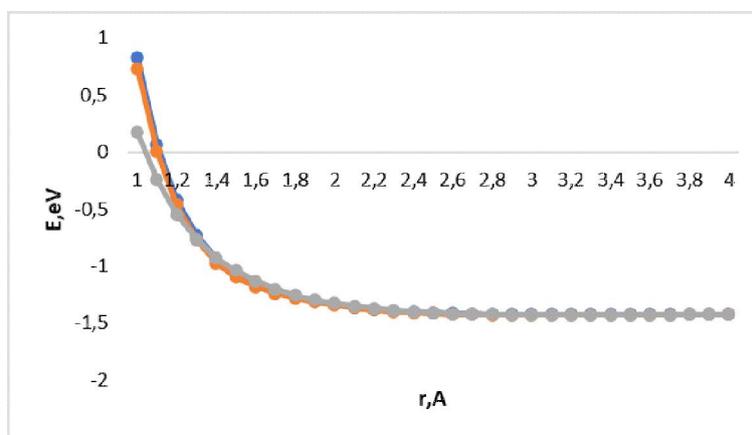


Рис. 3. Энергетическая кривая взаимодействия SO_2 с поверхностью BC и BC_3 нанотрубки при присоединении к атомам С (линия синего цвета) или В (линия оранжевого цвета) и их центра связи (линия серого цвета)

Для оценки изменения электронно-энергетической структуры нанотрубок, взаимодействующих с сернистым газом, было проведено сопоставление значений ширины запрещенной зоны до и после адсорбции. Результаты расчетов ширины запрещенной зоны, вычисленной как разность между энергиями нижней вакантной и верхней занятой молекулярных орбиталей, приведены в таблице 2.

Выводы

Выполненные квантово-химические расчеты позволили установить, что адсорбция молекулы диоксида серы возможна при расположении молекулы над атомами бора и углерода поверхности и их центра связи. При этом в случае концентрации бора 25 % становится возможным присоединение молекулы SO_2 к середине связи между атомами поверхности.

Во всех рассмотренных случаях наблюдалось изменение электронной плотности вблизи адсорбционного центра. В случае присоединения молекулы сернистого газа к атому бора поверхности нанотрубки происходит перенос плотности на атом кислорода молекулы, а при присоединении к атому углерода и центру – на поверхность нанотрубки.

Таким образом, использование модифицированных бором углеродных нанотрубок

является перспективным для создания сенсорных нанодатчиков. Подобные приборы работают на основании фиксации изменения проводящих характеристик системы при возникновении дополнительных носителей заряда, вызванных перераспределением электронной плотности.

Итак, исследованные модифицированные бором углеродные нанотрубки можно рекомендовать в качестве материалов сенсорных нанодатчиков, способных обнаруживать и детектировать даже минимальное количество сернистого газа. Функционирование датчиков основано на сорбционном взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с молекулами SO_2 и последующем детектировании, возможным благодаря изменению зарядового распределения на поверхности нанотрубок и проводящего состояния наносистем.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «FZUU-2023-0001»).

The research was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic “FZUU-2023-0001”).

Таблица 1

Характеристики сорбционного взаимодействия молекулы сернистого газа с поверхностью бороуглеродных нанотрубок, содержащих различные концентрации атомов бора

Расположение	$r_{ад}$	$E_{ад}$
Над атомом В	3,1	-1,42
Над атомом С	3,1	-1,43
Над центром связи С-В	3,2	-1,43

Таблица 2

Изменение ширины запрещенной щели углеродных боросодержащих нанотрубок при взаимодействии с молекулой сернистого газа

Тип нанотрубки	Адсорбционный центр	ΔE_g , эВ	Q	
			SO_2	НТ
BC_3	Атом В	0,64	1,14	0,76
	Атом С	0,64	1,14	-0,44
	Центр связи В-С	0,64	1,14	-0,44
Нанотрубка типа BC_3 без SO_2		0,64		
Нанотрубка типа BC без SO_2		0,56		

Примечание. ΔE_g – ширина запрещенной зоны изучаемых наноструктур; Q – заряд на атоме поверхности и атоме серы сернистого газа.

REFERENCES

1. Andalouci A., Roussigné Y., Gangloff L., Legagneux P., Farhat S., Chérif S.M. 1D Cobalt Nanocrystals Confined in Vertically Aligned Carbon Nanotubes: One-Step Synthesis and Magnetic Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 960, p. 170984. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170984
2. Ghosh D., Ghorai P., Debnath S., Roy D., Samanta A., Maiti K.S., Sarkar S., Roy D., Sarkar K., Banerjee R. Visualization Techniques for Climate Change with Machine Learning and Artificial Intelligence. *Impression of Climatic Variation on Flora, Fauna, and Human Being: A Present State of Art*. Amsterdam, Elsevier, 2023, pp. 101-122.
3. Jawad A., Zhiguang Z. Properties of Concrete with Addition Carbon Nanotubes: A Review. *Construction and Building Materials*, 2023, vol. 393, p. 132066. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132066
4. Khan F., Julien C.M., Islam S.S. Fabrication of Multiwalled Carbon Nanotubes/MoS₂ Nanocomposite: Application as Temperature Sensor. *FlatChem*, 2023, vol. 40, pp. 100521. DOI: 10.1016/j.flatc.2023.100521
5. Martins F.G., Thakur C.K., Karthikeyan C., Moorthy N.S.H.N., Sousa S.F. Use of Lysinated Multiwalled Carbon Nanotubes with Carbohydrate Ligands as a Doxorubicin Nanocarrier: A Molecular Dynamics Analysis. *Carbon Trends*, 2023, vol. 12, p. 100280. DOI: 10.1016/j.cartre.2023.100280
6. Santhosh N.M., Vasudevan A., Jurov A., Korent A., Slobodian P., Zavašnik J., Cvelbar U. Improving Sensing Properties of Entangled Carbon Nanotube-Based Gas Sensors by Atmospheric Plasma Surface Treatment. *Microelectronic Engineering*, 2020, vol. 232, pp. 111403. DOI: 10.1016/j.mee.2020.111403
7. 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. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.078
8. Shan-Shan X., Zhen-Hua T., Wei-Bin Z., Yuan-Qing L., Pei H., Shao-Yun F. Stretchable and Ultrasensitive Strain Sensor from Carbon Nanotube-Based Composite with Significantly Enhanced Electrical and Sensing Properties by Tailoring Segregated Conductive Networks. *Composites Communications*, 2022, vol. 29, p. 100987. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100987
9. Sheng Z., Xiaoxin Y., Yixi Y., Xinrui Z., Lan L., Xiao W., Gaoyi H., Yan L. One-Dimensional Heterostructures of Polyoxometalate-Encapsulated Carbon Nanotubes for Enhanced Capacitive Energy Storage. *Cell Reports Physical Science*, 2023, vol. 4 (6), p. 101446. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101446
10. Shrisha, Wu C.-M., Motora K.G., Chen G.-Y., Kuo D.-H., Gultom N.S. Highly Efficient Reduced Tungsten Oxide-Based Hydrogen Gas Sensor at Room Temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, vol. 289, p. 116285. DOI: 10.1016/j.mseb.2023.116285
11. Srivastava S., Singh P., Gupta G. Transition Metal Tellurides Based Gas Sensors for Efficient Sensing at Room Temperature: Progress and Prospective. *Micro and Nanostructures*, 2022, vol. 172, p. 207452. DOI: 10.1016/j.micrna.2022.207452
12. Struzzi C., Scardamaglia M., Casanova-Chafer J., Calavia R., Colomer J.-F., Kondyurin A., Bilek M., Britun N., Snyders R., Llobet E., Bittencourt C. Exploiting Sensor Geometry for Enhanced Gas Sensing Properties of Fluorinated Carbon Nanotubes Under Humid Environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 281, pp. 945-952. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.159
13. Xinqi L., Huiling Y., Qian Z., Bingyuan H., Fang L., Hejun G., Hongquan F., Juan Z., Yunwen L. Understanding the Adsorption Sites on Nitrogen- and Oxygen-Doped Carbon Nanotubes for Iodine Uptake. *Applied Surface Science*, 2023, vol. 629, p. 157387. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157387
14. Xinyue Z., Guili Y. Overlapping of Linear Optical Spectra in Metallic Carbon Nanotubes, Controlled by Applied Axial Magnetic Field and Uniaxial Strain. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, vol. 666, p. 415102. DOI: 10.1016/j.physb.2023.415102
15. Yao J, Nan Z, Juhua X, Quan J, Xiaoguang S, Xiaolong W. Co₃O₄/In₂O₃ p-n Heterostructures Based Gas Sensor for Efficient Structure-Driven Trimethylamine Detection. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 11A, pp. 17354-17362. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.02.103

GAS FILTERS BASED ON MODIFIED CARBON NANOTUBES

Andrey O. Golov

Student, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
NIm-221_891593@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

Pavel A. Zaporotskov

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

Natalya P. Boroznina

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

Sergei 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

Ksenia Yu. Verevkina

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

Abstract. Nanotubes, being one of the most popular materials in nanotechnology, are finding new applications, for example, in their use as filters for harmful gases. However, in the practical application of nanotubes, it often turns out that after capturing the analyte, there is no

change in their electronic state. This makes it difficult to detect the fact of the adsorption of a substance by electronic devices, for example, touch sensors. One way to solve this problem could be to modify the surface of carbon nanotubes with various atoms, which leads to the creation of nanotubular heterostructures. One of the most effective substances for carrying out substitution reactions is boron. It makes it possible to create a redistribution of electron density on the surface of nanotubes without introducing significant changes to the topology of the nanotube surface. This, in turn, leads to a change in the electronic energy structure of the resulting systems and can lead to a more pronounced change in this structure during the sorption of atoms and molecules on the surface of such modified nanotubes. This article analyzes the influence of boron impurities of various concentrations on the sensor activity of such boron-modified CNTs in relation to carbon dioxide to investigate the possibility of using such borocarbon systems as a material for highly efficient sensors.

Key words: carbon nanotubes, boron impurities, borocarbon nanotubes, structural modification, sensory properties.