



www.volsu.ru



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.3.1>

УДК 539.2

ББК 22.353.2

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ОКСИДОМ МЕДИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

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

Павел Александрович Запороцков

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

Вера Алексеевна Тимникова

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

Андрей Викторович Черняев

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
NMTb-221_121227@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В настоящей работе с использованием теории функционала плотности (DFT) исследовались процессы адсорбции оксида меди (CuO) на поверхности углеродных нанотрубок типа (6,6). Определено наиболее энергетически благоприятное положение атома CuO относительно нанотрубки. Проанализировано распределение заряда в оптимизированных комплексах и охарактеризованы электронные свойства системы «углеродная нанотрубка – оксид меди». Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы адсорбции приводят к изменению электронных и зарядовых характеристик рассматриваемого композитного материала.

Ключевые слова: нанотрубки, модификация, ширина запрещенной зоны, адсорбция, метан, углекислый газ.

Введение

Перспективным материалом для различных применений в настоящее время являются углеродные нанотрубки. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам: адсорбционной активности [1; 2], различным типам проводимости в зависимости от геометрической структуры [3; 4]. Помимо этого, они обладают прекрасными механическими свойствами, такими как высокий модуль упругости, прочность [5–7] и гибкость, благодаря чему они не деформируются при изгибе [8–11]. Эти свойства позволяют использовать их в различных областях науки и техники [12–14], в том числе в качестве компонентов биосенсоров [15–17] и газовых сенсоров [18–20]. Один из важных свойств УНТ является их нерастворимость в водных и органических растворителях [21]. Помимо этого, они обладают дальнедействующими силами притяжения Ван-дер-Ваальса, они имеют тенденцию к агрегации вместе, и их становится очень трудно диспергировать [22, 23]. Модифицирование такого материала путем интеркаляции, поверхностного и краевого присоединения атомов, молекул, функциональных групп и т. д. позволяет преодолеть вышеупомянутые трудности и вызвать новые оптические, магнитные, электрические свойства [24; 25].

Оксиды металлов обладают высокой химической стабильностью, растворимостью и адгезией [26]. Они выдерживают высокие температуры лучше, чем многие полимеры, но также имеют такие недостатки, как врожденная хрупкость и низкая вязкость разрушения [27]. Использование композитных материалов позволяет преодолеть недостатки и объединить преимущества обеих групп материалов: УНТ и оксидов металлов.

УНТ, модифицированные оксидами металлов, имеют большой потенциал для применения в газовых сенсорах [28–30]. Оксид меди не является исключением в этом отношении. Например, Бевилакка и др. [31] определили механизмы взаимодействия между УНТ, заполненными оксидом железа, и некоторыми газами, такими как кислород и азот, используя расчеты из первых принципов. Было установлено, что происходит физсорбция газов, и электронные свойства материала изменяются из-за этого процесса. Хуа и др. [32] создали гибкий сенсор для обнаружения сероводорода и диоксида азота на основе композита однослойные углеродные нанотрубки (SWCNTs) – Fe₂O₃.

Используемые расчетные модели

В данной работе было проведено теоретическое исследование взаимодействия УНТ с оксидом меди CuO. Так же были изучены процессы адсорбции метана и диоксида углерода на композитах УНТ-CuO.

Функционализация УНТ оксидом меди

Исследовался механизм взаимодействия оксида меди с поверхностью однослойной углеродной нанотрубки типа «кресло» (6, 6), состоящий из 240 атомов углерода, оборванные связи на границах которого замыкались псевдоатомами, в качестве которых были использованы атомы водорода. Для того, чтобы исключить влияние граничных псевдоатомов, присоединение моделировалось примерно в середине молекулярного кластера УНТ. Сначала оптимизировались геометрии УНТ и кластера CuO.

Рассмотрены три основных варианта расположения оксида металла над поверхностью

нанотрубки (рис. 1): 1) над атомом С; 2) над центром связи между атомами углерода; 3) над центром гексагона.

Процесс взаимодействия моделировался следующим образом. В первом случае молекулу оксида меди пошагово приближали атомом металла с шагом $0,1 \text{ \AA}$ к выбранному адсорбционному центру вдоль проходящего через него перпендикуляра к главной оси нанотрубки: к атому углерода (рис. 2а), к центру связи (рис. 2б), к центру гексагона (рис. 2с). Во втором случае молекулу оксида меди пошагово приближали атомом кислорода с шагом $0,1 \text{ \AA}$ к выбранному адсорбционному центру вдоль

проходящего через него перпендикуляра к главной оси нанотрубки: к атому углерода (рис. 3а), к центру связи (рис. 3б), к центру гексагона (рис. 3с). На каждом шаге производились вычисления потенциальной энергии системы, что позволило построить профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия углеродных нанотрубок с молекулой CuO .

Геометрии композитов CNTs-CuO, соответствующие условию минимальной потенциальной энергии, были оптимизированы. На основании проведенных модельных экспериментов было установлено, что с энергетической точки зрения наиболее эффективное

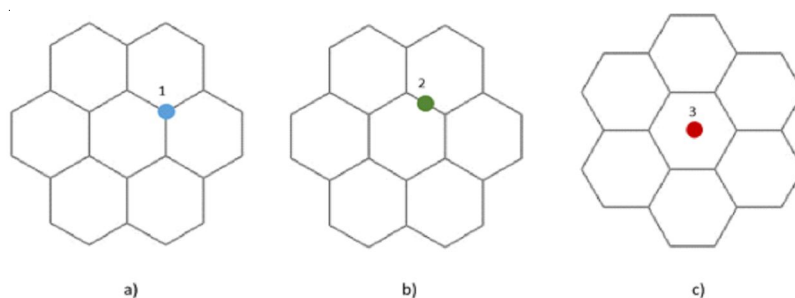


Рис. 1. Варианты расположения атомов оксида над поверхностью нанотрубки: *a* – над атомом С; *b* – над центром связи между атомами углерода; *c* – над центром гексагона

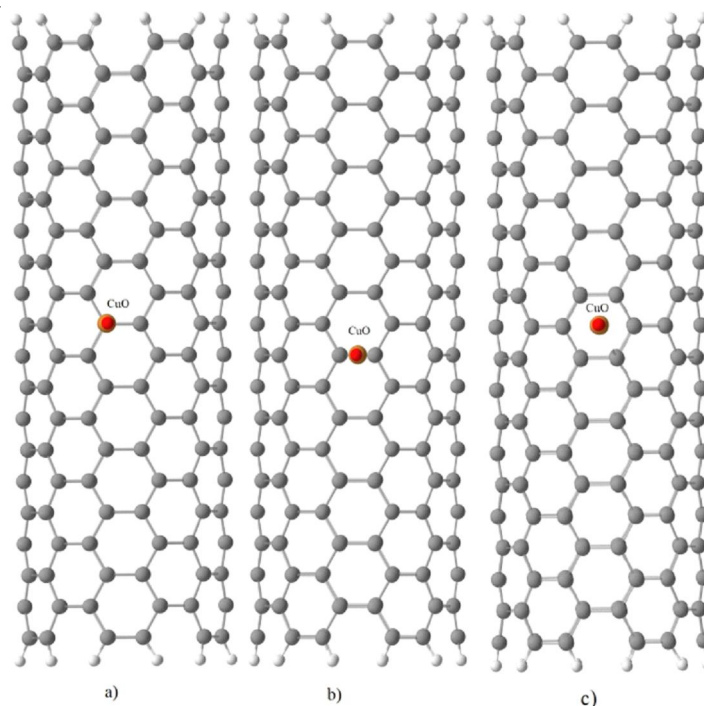


Рис. 2. Изображение расположения молекулы оксида меди атомом меди относительно поверхности углеродной нанотрубки:

a – над атомом углерода; *b* – над центром связи С-С; *c* – над центром гексагона

взаимодействие наблюдается при присоединении оксида меди атомом кислорода к атому С углеродной нанотрубкой.

Модель взаимодействия между композитов CNTs-CuO и метаном представлены на рисунке 4. Модели модель взаимодействия между композитов CNTs-CuO и диоксидом углерода представлены на рисунке 5.

Все расчеты проводились с применением теории функционала плотности (DFT) и использованием функционала B3LYP с базисным набором 3-21G. В качестве величины,

определяющей электронные свойства рассматриваемого наноматериала, была выбрана энергетическая щель ΔE_g . Она определялась как разность между энергией низшей незанятой молекулярной орбитали E_{LUMO} и энергией высшей занятой молекулярной орбитали E_{HOMO} .

Обсуждение результатов

Во-первых, рассмотрим взаимодействие между УНТ типа «кресло» и CuO.

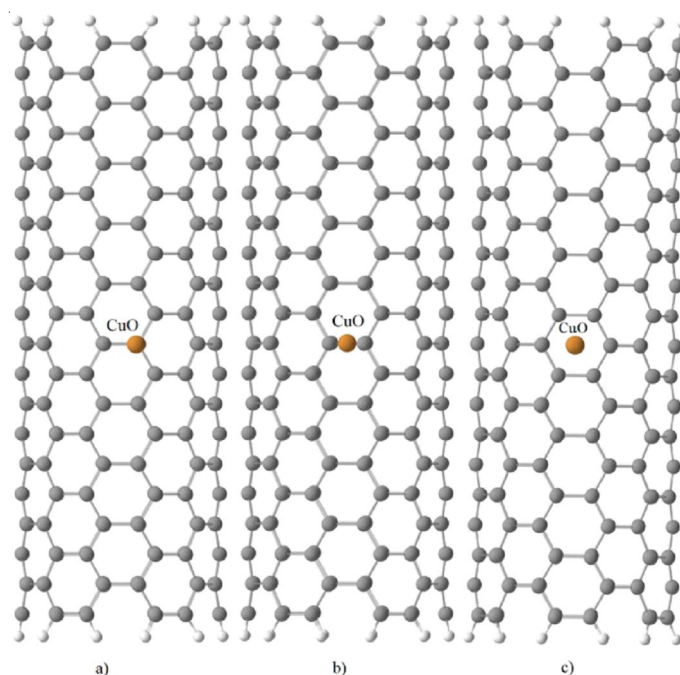


Рис. 3. Изображение расположения молекулы оксида меди атомом кислорода относительно поверхности углеродной нанотрубки:

a – над атомом углерода; *b* – над центром связи C-C; *c* – над центром гексагона

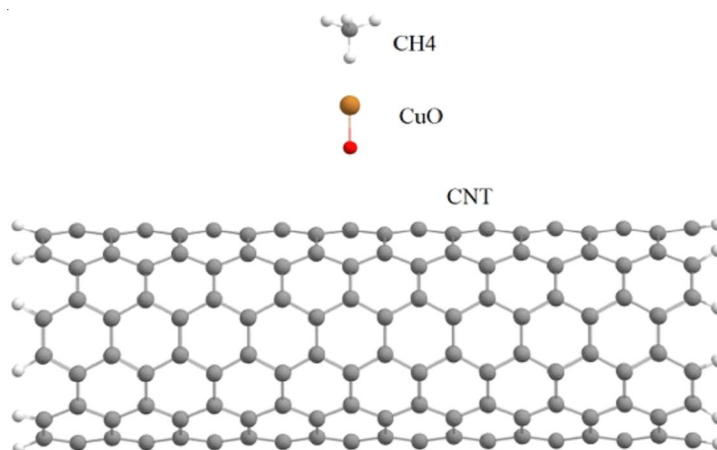


Рис. 4. Модели взаимодействия между поверхностно-модифицированной УНТ (6,6) с CuO и CH4

Минимум энергии присутствует во всех шести позициях подхода (рис. 6–7). В случае, когда приближение моделировалось атомом кислорода относительно поверхности УНТ над атомом С (рис. 7а) энергия адсорбции равна $-0,023$ эВ, а расстояние $3,1$ Å. Это указывает на то, что оксид железа может адсорбироваться на поверхности УНТ атомом кислорода через атом выбранного углерода поверхности нанотрубки.

На основании проведенных модельных экспериментов было установлено, что с энер-

гетической точки зрения наиболее эффективное взаимодействие наблюдается при присоединении оксида меди атомом кислорода к атому С углеродной нанотрубки. А исследование распределения заряда выявило перераспределение электронной плотности от ближайшего атома кислорода к поверхности нанотрубки (табл. 1).

Расчеты, выполненные с использованием метода DFT, позволили построить графики плотности состояний (см. рис. 8) рассмотренных наносистем.

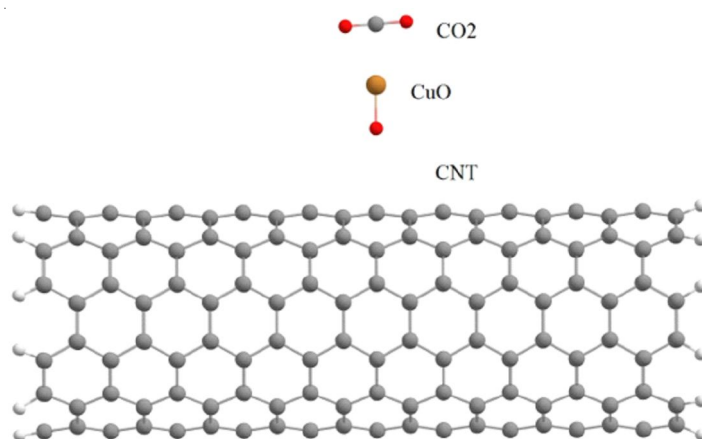


Рис. 5. Модели взаимодействия между поверхностно-модифицированной УНТ (6,6) с CuO и CO2

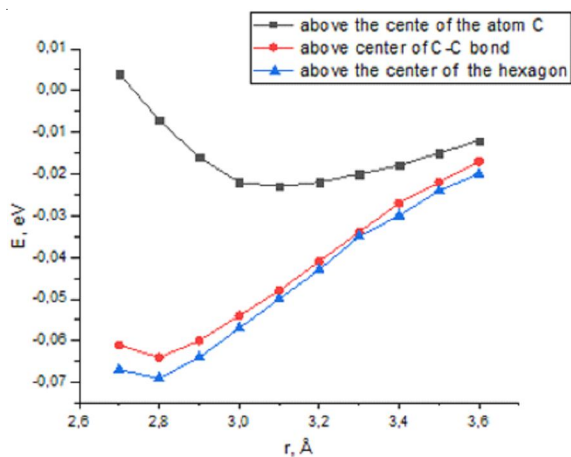


Рис. 6. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулы оксида меди атомом кислорода над атомом углерода, над центром связи между атомами углерода и над центром гексагона на поверхности нанотрубки (6,6)

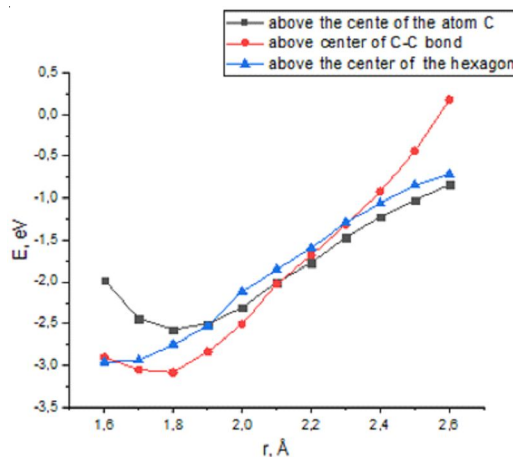


Рис. 7. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулы оксида меди атомом меди над атомом углерода, над центром связи между атомами углерода и над центром гексагона на поверхности нанотрубки (6,6)

Таблица 1

Зарядовое перераспределение в системе до и после взаимодействия УНТ и CuO

Атом	Заряд атомов до взаимодействия	Заряд атомов после взаимодействия
C	-0,008	0,096
Cu	0,232	0,442
O	0,205	-0,448

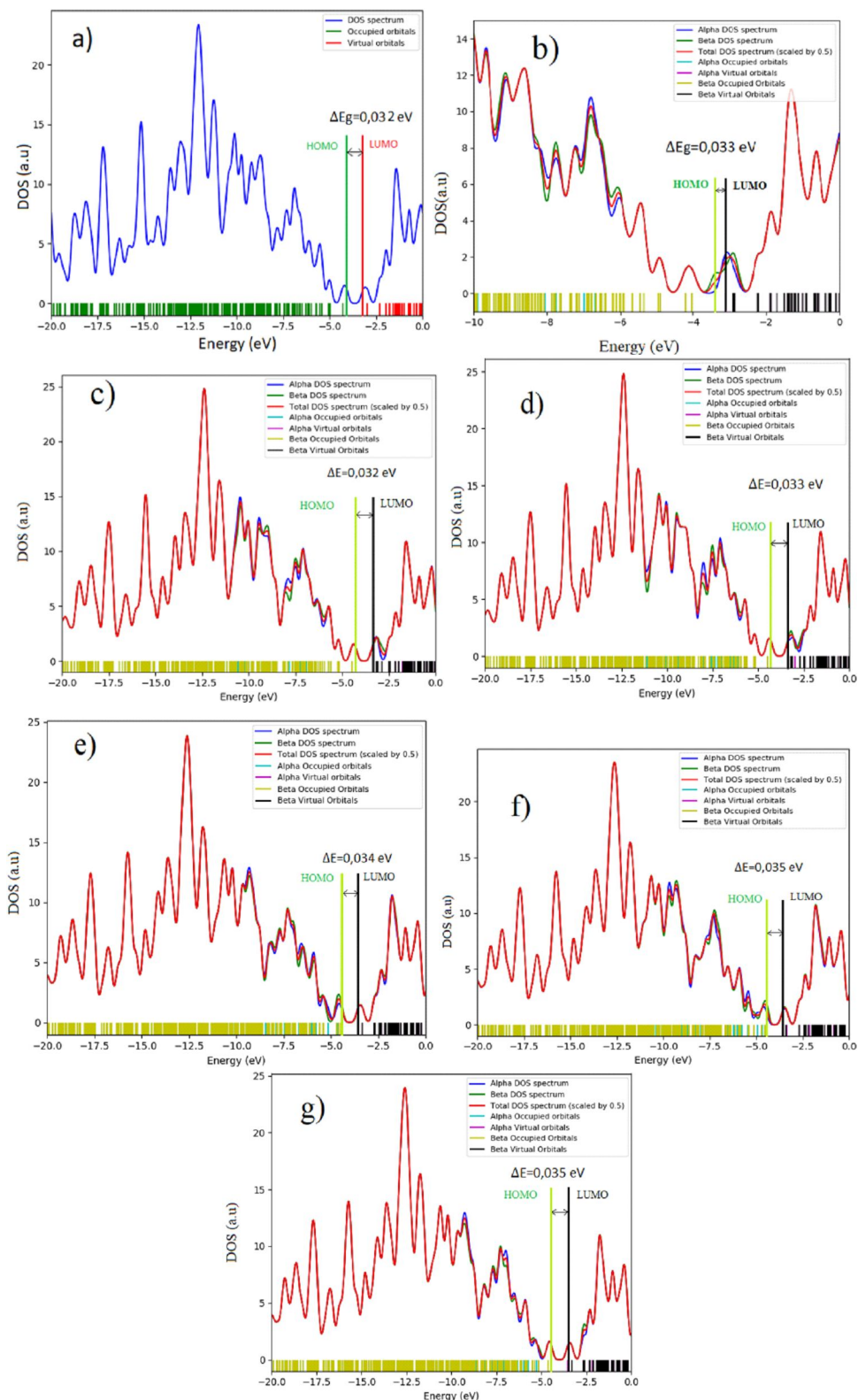


Рис. 8. Значение ширины запрещённой зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов:

- a* – «чистая» углеродная нанотрубка типа (6,6);
- b* – система CNT+CuO при расположении атомом кислорода над атомом углерода нанотрубки;
- c* – система CNT+CuO при расположении атомом кислорода над центром связи C-C углерода нанотрубки;
- d* – система CNT+CuO при расположении атомом кислорода над центром гексагона углерода нанотрубки;
- e* – система CNT+CuO при расположении атомом меди над углеродом нанотрубки;
- f* – система CNT+CuO при расположении атомом меди над центром связи C-C углерода нанотрубки;
- g* – система CNT+CuO при расположении атомом меди над центром гексагона углерода нанотрубки

Обработка результатов расчетов электронного строения УНТ с адсорбированными на их поверхность молекулы оксида меди атомам кислорода показала, что молекулярная орбиталь формируют зоны, которая соответствует с общепринятой терминологией называют валентной и проводимости. Разность между энергиями этих зон соответствует величине энергетической щели, обуславливающей проводящие свойства изучаемых одномерных композитных наноструктур.

Зондирование метана модифицированными углеродными нанотрубками

Для доказательства взаимодействия композита УНТ-CuO и CH₄, использовалась система композита состоящая из однослойной трубки типа «кресло» (6,6), края которой за-

мыкались псевдоатомами, в качестве которых были использованы атомы водорода и атома оксида меди, который последовательно приближался к поверхности УНТ с шагом 0,1 Å атомом кислорода к выбранному атому углерода поверхности нанотрубки, находящемуся примерно в середине молекулярного кластера. Ранее из исследования было выявлено, что расстояние взаимодействия равно 3,1 Å и энергия -0,023 eV. Система УНТ-CuO считалась условно жесткой. К этой системе происходило приближение молекулы метана атомом водорода с шагом 0,1 Å к атому меди композита. Расчеты были проведены методом DFT B3LYP и базисным набором 3-21G.

Энергетические кривые взаимодействия композита УНТ-CuO и метана представлена на рисунке 9. Установлено, что происходит взаимодействие и наблюдается физическая адсорбцию.

Таблица 2

Сравнительная таблица электронно-энергетических характеристик рассматриваемых наносистем

	Расстояние взаимодействия, Å	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
Чистая нанотрубка (6,6)	-	-	0,034
УНТ (6,6) – CuO над атомом С (ориентирован атомом углерода)	3,1	-0,023	0,033
УНТ (6,6) – CuO над центром связи С-С (ориентирован атомом углерода)	2,8	-0,064	0,032
УНТ (6,6) – CuO над центром гексагона (ориентирован атомом углерода)	2,8	-0,069	0,033
УНТ (6,6) – CuO над атомом С (ориентирован атомом меди)	1,8	-2,573	0,034
УНТ (6,6) – CuO над центром связи С-С (ориентирован атомом меди)	1,8	-3,085	0,035
УНТ (6,6) – CuO над центром гексагона (ориентирован атомом меди)	1,7	-2,938	0,035

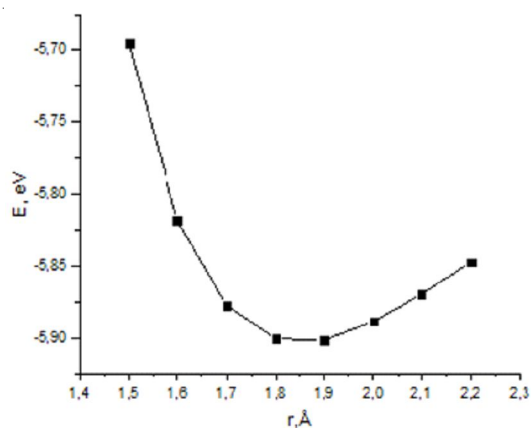


Рис. 9. Энергетическая кривая процесса адсорбции системы УНТ-CuO и CH₄

Исследование позволило построить плотности состояний (рис. 10) рассмотренного взаимодействия.

Адсорбция метана приводит к увеличению энергетической щели для модифицированных комплексов УНТ (6,6). Помимо этого, также это приводит к перераспределению заряда в системах УНТ-CuO (табл. 3).

Обработка результатов расчетов электронного строения системы УНТ-CuO с адсорбированными на их поверхность молекулы метана атомам водорода показала, что энергетическая щель увеличивается при модификации системы УНТ-CuO-CH₄ по сравнению с композитом УНТ-CuO. Она составляет 0,033 эВ для чистой УНТ-CuO и 0,034 эВ для модифицированной.

Зондирование диоксида углерода с помощью модифицированных углеродных нанотрубок

Для доказательства взаимодействия композита УНТ-CuO и CO₂, использовалась система композита, состоящая из однослойной трубки типа «кресло» (6,6) и атома оксида меди, который последовательно атомом кислорода к выбранному атому углерода поверхности нанотрубки, находящемуся примерно в середине молекулярного кластера. Ранее было получено, что расстояние взаимодействия равно 3,1 Å и энергия -0,023 эВ. Система УНТ-CuO считалась условно жесткой. К этой системе происходило приближение молекулы углекислого газа атомом углерода с шагом 0,1 Å к атому меди

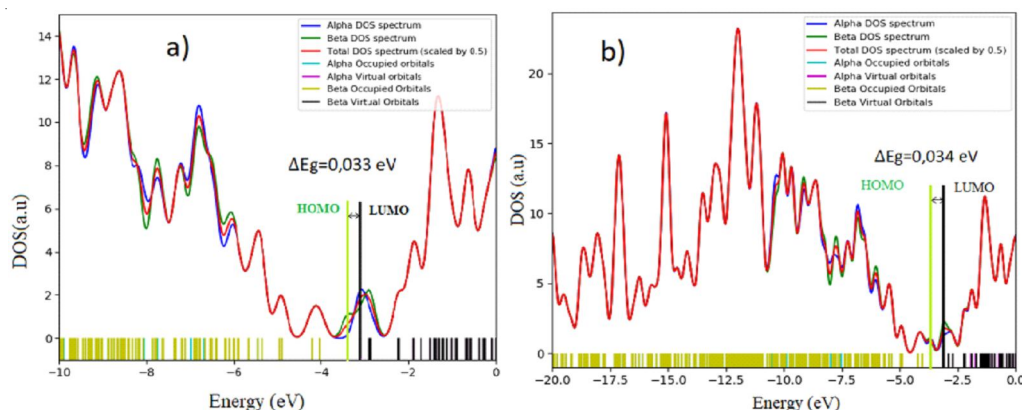


Рис. 10. Значение ширины запрещенной зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов:

- a – система CNT+CuO при расположении металла над атомами углерода нанотрубки;
- b – взаимодействия композита УНТ-CuO и метана

Таблица 3

Зарядовое перераспределение в системе до и после взаимодействия системы «УНТ-CuO» с CH₄

Атом	Заряд атомов до взаимодействия	Заряд атомов после взаимодействия
C	0,096	0,001
Cu	0,442	0,369
O	-0,448	-0,477
H (CH ₄)	0,196	0,348
C (CH ₄)	-0,784	-0,545

Таблица 4

Сравнительная таблица электронно-энергетических характеристик при взаимодействии системы «УНТ-CuO» с CH₄

	Расстояние взаимодействия, Å	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
УНТ (6,6) – CuO над атомом С (ориентирован атомом кислорода)	3,1	-0,023	0,033
УНТ-CuO-CH ₄	1,9	-5,901	0,034

композита. Расчеты были проведены методом DFT B3LYP и базисным набором 3-21G.

Энергетические кривые взаимодействия диоксида углерода с композитами УНТ-CuO представлены на рисунке 11. При взаимодействии наблюдается физическая адсорбция.

Расчеты были выполнены методом DFT B3LYP базисным набором 6-31G, это позволило построить плотности состояний (рис. 12) взаимодействия.

Адсорбция диоксида углерода приводит к уменьшению энергетической щели для мо-

дифицированных комплексов УНТ (6,6). Помимо этого, также это приводит к перераспределению заряда в системах УНТ-CuO (табл. 5).

Обработка результатов расчетов электронного строения системы УНТ-CuO с адсорбированными на их поверхность молекулы углекислого газа атомом углерода показала, что энергетическая щель уменьшается при модификации системы УНТ-CuO-CO₂ по сравнению с композитом УНТ-CuO. Она составляет 0,033 эВ для чистой УНТ-CuO и 0,013 эВ для модифицированной.

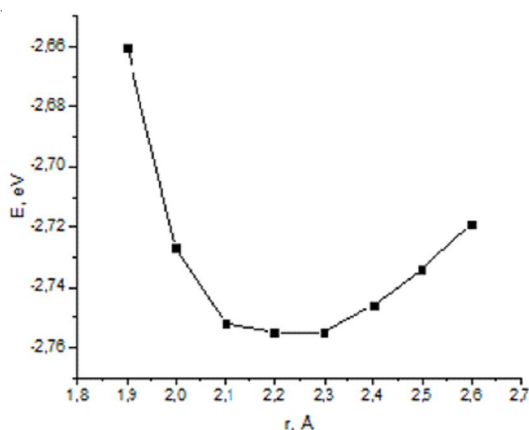


Рис. 11. Энергетическая кривая процесса адсорбции системы УНТ-CuO и CO₂

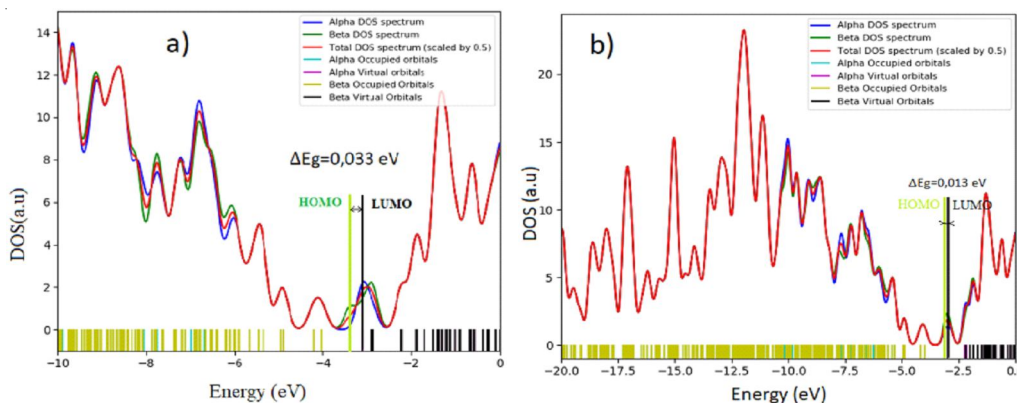


Рис. 12. Значение ширины запрещенной зоны для различных вариантов присоединения атомов металлов:

- a – система CNT+CuO при расположении металла над атомами углерода нанотрубки;
- b – взаимодействия композита УНТ-CuO и диоксида углерода

Таблица 5

Зарядовое перераспределение в системе до и после взаимодействия системы «УНТ-CuO» с CO₂

Атом	Заряд атомов до взаимодействия	Заряд атомов после взаимодействия
C	0,096	-0,003
Cu	0,442	0,411
O	-0,448	-0,456
O (CO ₂)	-0,331	-0,280
C (CO ₂)	0,662	0,564

Сравнительная таблица электронно-энергетических характеристик при взаимодействии системы «УНТ-CuO» с CO₂

	Расстояние взаимодействия, Å	Энергия взаимодействия, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ
УНТ (6,6) – CuO над атомом С (ориентирован атомом кислорода)	3,1	-0,023	0,033
УНТ-CuO-CO ₂	2,3	-2,755	0,013

Заключение

В результате проведены расчеты методом DFT для исследования адсорбции оксида меди на поверхности углеродных нанотрубок типа (6,6) с различной геометрией. Определено наиболее энергетически выгодное расположение атома оксида меди относительно УНТ. Описано распределение заряда в оптимизированных комплексе и определено электронное свойство системы УНТ-CuO. Выявлено, что CuO адсорбируется на поверхности УНТ «кресло» по механизму химической сорбции и образуется сильная химическая связь. Величина энергетической щели увеличивается в случае адсорбции молекулой CuO атомом кислорода на поверхности УНТ (6,6) в положении над атомом углерода. Адсорбция CuO вызывает перераспределение заряда, и электронная плотность переходит от атома кислорода к атомам углерода УНТ. Также были исследованы газочувствительные свойства УНТ-CuO по отношению к метану и углекислому газу. Наблюдается физическая сорбция метана и углекислого газа. 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 метана и углекислого газа.

REFERENCES

1. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V. Sensitivity of Carboxyl-Modified Carbon Nanotubes to Alkaline Metals. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 79-84. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-1-79-84
2. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Iravani S., Varma R.S. Carbon-Based Sustainable Nanomaterials for Water Treatment: State-of-Art and Future

Perspectives. *Chemosphere*, 2020, vol. 263, p. 128005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128005

3. Ebbesen T.W., Lezec H., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T. Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Nature*, 1996, vol. 382, no. 6586, pp. 54-56. DOI: 10.1038/382054a0

4. Abdulhameed A., Zuraihan N., Mohtar M.N., hamidon M.N., Shafie S., Halin I.A. Methods and Applications of Electrical Conductivity Enhancement of Materials Using Carbon Nanotubes. *Journal of Electronic Materials*, 2021, vol. 50, pp. 1-15. DOI: 10.1007/s11664-021-08928-2

5. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, 2020, vol. 287, pp. 637-640. DOI: 10.1126/science.287.5453.637

6. Ahmadi M., Zabihi O., Masoomi M., Naebe 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. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.07.026

7. Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes. *Physics Review Letters*, 1998, vol. 80, p. 4502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4502

8. Zhu S., Sheng J., Chen Y., Ni J., Li Y. Carbon Nanotubes for Flexible Batteries: Recent Progress and Future Perspective. *National Science Review*, 2020, vol. 8, no. 5, pp. 1-17. DOI: 10.1093/nsr/nwaa261

9. Wan H., Cao Y., Lo L.-W., Zhao J., Sepu et al. Flexible Carbon Nanotube Synaptic Transistor for Neurological Electronic Skin Applications. *ACS nano*, 2020, vol. 14, no. 8, pp. 10402-10412. DOI: 10.1021/acsnano.0c04259

10. Sun X., Zhihui Q., Ye L., Zhang H., Yu Q., Wu X., Li J., Yao F. Carbon Nanotubes Reinforced Hydrogel as Flexible Strain Sensor with High Stretchability and Mechanically Toughness. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 382, p. 122832. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122832

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

12. Ajayan P., Zhou O. Applications of Carbon Nanotubes. *Engineering, Materials Science, Physics*, 2001, pp. 391-425. DOI: 10.1007/3-540-39947-X_14
13. De Volder M., Tawfick S., Baughman R., Hart A.J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6119, pp. 535-539. DOI: 10.1126/science.1222453
14. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A. Nanofilters Based on Carbon Nanomaterials for Cleaning Liquids. *"Smart Technologies" for Society, State and Economy*, 2021, pp. 297-306. DOI: 10.1007/978-3-030-59126-7_33
15. Ma Y., Shen X.L., Zeng Q., Wang H.-S., Wang L.-S. 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. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.11.043
16. Cabral D.G.A., Lima E.C.S., Moura P., Dutra R.F. A Label-Free Electrochemical Immunosensor for Hepatitis B Based on Hyaluronic Acid-Carbon Nanotube Hybrid Film. *Talanta*, 2016, vol. 148, pp. 209-215. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.083
17. Tian J., Wang D., Zheng Y., Jing T. A High Sensitive Electrochemical Avian Influenza Virus H7 Biosensor Based on CNTs/MoS_x Aerogel. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, vol. 12, no. 4, pp. 2658-2668. DOI: 10.20964/2017.04.30
18. Pandhi T., Chandani A., Subbaraman H., Estrada D. A Review of Inkjet Printed Graphene and Carbon Nanotubes Based Gas Sensors. *Sensors*, 2020, vol. 20, no. 19, p. 5642. DOI: 10.3390/s20195642
19. Ahmad Z., Manzoor S., Talib M., Islam S., Mishra P. Self-Standing MWCNTs Based Gas Sensor for Detection of Environmental Limit of CO₂. *Materials Science and Engineering: B*, 2020, vol. 255, p. 114528. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114528
20. Ghodrati M., Mir A., Farmani A. Carbon Nanotube Field Effect Transistors-Based Gas Sensors. *Nanosensors for Smart Cities*, 2019, pp. 171-183. DOI: 10.1016/B978-0-12-819870-4.00036-0
21. Naqvi S.T.R., Rasheed T., Hussain D., Najam-ul-Haq M., Majeed S., Shafi S., Ahmed N., Nawaz R. Modification Strategies for Improving the Solubility/Dispersion of Carbon Nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 297, p. 111919. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111919
22. Chen Q., Saltiel C., Manickavasagam S., Schadler L.S., Siegel R.W., Yang H. Aggregation Behavior of Single-Walled Carbon Nanotubes in Dilute Aqueous Suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 280, no. 1, pp. 91-97. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.07.028
23. Moreira L., Fulchiron R., Seytre G., Dubois P., Cassagnau P. Aggregation of Carbon Nanotubes in Semidilute Suspension. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, no. 3, pp. 1467-1472. DOI: 10.1021/ma902433v
24. Dubey R., Dutta D., Sarkar A., Cattopadhyay P. 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. DOI: 10.1039/D1NA00293G
25. Norizan M.N., Harussani M.M., Demon S.Z.N., Halim N.A., Samsuri A., Mohamed I.S., Feizal V., Abdullah N. Carbon Nanotubes: Functionalisation and Their Application in Chemical Sensors. *RSC advances*, 2020 vol. 10, no. 71, pp. 43704-43732. DOI: 10.1039/d0ra09438b
26. Murugadoss G., Salla S., Kumar M.R., Kandhasamy N., Garalleh H., Garaleh M., Kathirvel B., Pugazhendhi A. Decoration of ZnO Surface with Tiny Sulfide-Based Nanoparticles for Improve Photocatalytic Degradation Efficiency. *Environmental Research*, 2023, vol. 220, p. 115171. DOI: 10.1016/j.envres.2022.115171
27. Mallakpour S., Khadem E. Carbon Nanotube-Metal Oxide Nanocomposites: Fabrication, Properties and Applications. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 302, pp. 344-367. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.038
28. Espinosa E.H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Correig X., Llobet E. Hybrid Metal Oxide and Multiwall Carbon Nanotube Films for Low Temperature Gas Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 127, no. 1, pp. 137-142. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108
29. Liu H., Ma H., Zhou W., Liu W., Jie Z., Li X. Synthesis and Gas Sensing Characteristic Based on Metal Oxide Modification Multi Wall Carbon Nanotube Composites. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 6, pp. 1991-1994. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.05.081
30. 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, pp. B97-B106. DOI: 10.1149/2.0591603jes
31. Elnabawy H.M., Casanova-Chafer J.J., Anis B., Fedawy M., Scardamaglia M., Bittencourt C., Khalil A.S.G., Llobet E., Vilanova X. Wet Chemistry Route for the Decoration of Carbon Nanotubes with Iron Oxide Nanoparticles for Gas Sensing. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, vol. 10, no. 1, pp. 105-118. DOI: 10.3762/bjnano.10.10
32. Guo T., Zhou T., Tan Q., Guo Q., Lu F., Xiong J. A Room-Temperature CNT/Fe₃O₄ Based Passive Wireless Gas Sensor. *Sensors*, 2018, vol. 18, no. 10, p. 3542. DOI: 10.3390/s18103542

**MODIFICATION OF CARBON NANOTUBE SURFACE
WITH COPPER OXIDE FOR APPLICATION IN GAS-SENSITIVE SYSTEMS:
A THEORETICAL STUDY**

Sergey V. Boroznin

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

Pavel A. Zaporotkov

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

Vera A. Timnikova

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

Andrey V. Chernyaev

Student, Department of Forensic Expertise and Physical Materials Science,
Volgograd State University
NMTb-221_121227@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. DFT calculations for adsorption of copper oxide on the surface of carbon nanotubes of type (6,6) have been carried out in this work. The most energetically favorable location of copper oxide atom relative to CNTs was determined. The charge distribution in the optimized complexes is described and the electronic properties of the CNT-CuO system are determined. It is revealed that CuO is adsorbed on the surface of armchair-type CNTs by the mechanism of chemical sorption and as a result, a strong chemical bond is formed. The magnitude of the energy gap increases in the case of adsorption of CuO molecule by oxygen atom on the CNT surface (6,6) in the position above the carbon atom. The adsorption of CuO causes charge redistribution and the electron density shifts from oxygen atom to carbon atoms of CNTs. The gas-sensitive properties of CNT-CuO towards methane and carbon dioxide were also investigated. Physical sorption of methane and carbon dioxide was observed. Such adsorption processes cause changes in the electronic and charge properties of the considered composite. Thus, it can be concluded that CNT-CuO composite can be a candidate for the creation of highly efficient gas sensors of methane and carbon dioxide on their basis.

Key words: nanotubes, modification, gap band, adsorption, methane, carbon dioxide.