

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ
ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт
Научно-производственное объединение «ЛУЧ»

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

**Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова,
Л. В. Кожитов, С. В. Борознин, А. В. Попкова**

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ
СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ
НАНОТУБУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ
СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ**

МОНОГРАФИЯ

Волгоград 2022

УДК 539.21
ББК 22.371.2
Р17

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., руководитель
Научно-технологического центра «Микро- и наноэлектроника»
Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского
С. Г. Сучков;

д-р техн. наук, проф. кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения

Волгоградского государственного университета *В. Т. Фомичев*

Разработка способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств [Текст] : монография / Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, С. В. Борознин, А. В. Попкова ; Федер. гос. авт. образоват. учреждение высш. образования «Волгогр. гос. ун-т», Гос. корпорация по атом. энергии «РОСАТОМ». АО «Науч.-исслед. ин-т Науч.-произв. объединение «ЛУЧ», Нац. исслед. технол. ун-т «МИСиС». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2022. – 300 с.

ISBN 978-5-9669-2183-5

В монографии рассмотрены вопросы и особенности разработки способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств. Изложены результаты обзора современной литературы, касающиеся изменения особенностей использования нанотубулярных материалов в качестве сенсорных устройств, а также приведены оригинальные авторские разработки в области модифицирования углеродного наноматериала примесными атомами, функциональными группами и молекулами.

Книга представляет интерес как для широкого круга читателей, так и для студентов, аспирантов и магистрантов, обучающихся по направлениям подготовки, связанным с наноматериалами и нанотехнологиями и судебной экспертизой: «Электроника и наноэлектроника», «Нанотехнологии и микросистемная техника», «Наноинженерия», «Судебная экспертиза».

УДК 539.21
ББК 22.371.2

ISBN 978-5-9669-2183-5

- © Борознина Н. П., Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Борознин С. В., Попкова А. В., 2022
- © ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», 2022
- © Государственная корпорация по атомной энергии «РОСАТОМ», 2022
- © Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2022
- © Оформление. Издательство Волгоградского государственного университета, 2022



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. НАНОТУБУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА	14
1.1. Особенности строения углеродных наноматериалов	14
1.2. Химическая функционализация углеродных нанотрубок.....	18
1.3. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок: возможности применения.....	21
1.4. Сенсоры на основе углеродных нанотрубок.....	24
1.4.1. Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок	24
1.4.2. Биосенсоры с конфигурацией полевых транзисторов на основе углеродной нанотрубки	30
1.4.3. Фотосенсоры на основе углеродных нанотрубок	33
1.4.4. Датчики давления на основе углеродных нанотрубок.....	37
1.5. Некоторые выводы	40
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	43
2.1. Полуэмпирические методы расчетных исследований.....	43
2.2. <i>Ab initio</i> методы.....	45
2.3. Теория функционала плотности	46
2.4. Модели нанотрубных систем, используемые в работе.....	51
2.4.1. Молекулярный кластер.....	51
2.4.2. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера	52
2.5. Некоторые выводы	53
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ	55
3.1. Внутренняя сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении атомов легких и переходных металлов	55
3.2. Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида BC_3	66
3.2.1. Механизм адсорбции атомарного водорода на поверхности BC_3 нанотрубок	67

3.2.2. Исследование влияния структурного модифицирования УНТ замещающими атомами бора на процессы внутренней сорбции атома водорода в BC_3 нанотрубках	73
3.2.3. Сорбция атомарного кислорода на поверхности BC_3 нанотрубки	77
3.2.4. Сорбция молекулярного кислорода на поверхности BC_3 нанотрубки	79
3.2.5. Бороуглеродные BC_3 нанотрубки, интеркалированные атомами металлов	80
3.2.6. Механизмы поверхностного взаимодействия бороуглеродных BC_3 нанотрубок с атомами металлов.....	84
3.3. Влияние структурного модифицирования УНТ замещающим атомом бора на сенсорную активность нанотрубок: нанотрубка вида BC	90
3.3.1. Механизм адсорбции атома кислорода на поверхности бороуглеродной BC нанотрубки	90
3.3.2. Адсорбция атома хлора на поверхности BC нанотрубки	94
3.3.3. Адсорбция атома фтора на поверхности BC нанотрубки	95
3.4. Сорбционная активность нанотрубок из бора	97
3.4.1. Механизм адсорбции атома водорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки	98
3.4.2. Адсорбция атомарного водорода на поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок	104
3.4.3. Адсорбция атомов кислорода, фтора и хлора на поверхности триангулярных и альфа-структурированных борных нанотрубок	111
3.4.4. Адсорбция молекулярного кислорода на поверхности гексагональной борной нанотрубки	115
3.5. Сорбционная активность боронитридных нанотрубок	117
3.5.1. Сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора	118
3.5.2. Внутренняя сорбционная активность боронитридных нанотрубок в отношении газофазных атомов	134
3.6. Некоторые выводы	138

ГЛАВА 4. ГРАНИЧНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОТРУБОК КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ ЗОНДОВ.....	145
4.1. Способы граничной модификации углеродных нанотрубок периодически расположенными функциональными группами и их влияние на процессы внедрения атомарного водорода в полость нанотрубок	145
4.1.1. Внедрение водорода в полость немодифицированных углеродных нанотрубок.....	145
4.1.2. Исследование механизма внедрения водорода в полость гранично-модифицированных углеродных нанотрубок.....	148
4.2. Граничное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой.....	153
4.2.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной (-COOH) группой.....	153
4.2.2. Взаимодействие гранично-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса	156
4.2.3. Сенсорная чувствительность гранично-карбоксилированной УНТ в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	158
4.3. Граничное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой -NH ₂	160
4.3.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ аминогруппой -NH ₂	160
4.3.2. Взаимодействие гранично-модифицированной аминогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	162
4.3.3. Сенсорная чувствительность УНТ, гранично-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	164
4.4. Граничное модифицирование углеродной нанотрубки нитрогруппой	166
4.4.1. Механизм процесса граничного модифицирования однослойной УНТ нитрогруппой -NO ₂	166
4.4.2. Взаимодействие гранично-модифицированной нитрогруппой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	167

4.4.3. Сенсорная чувствительность УНТ, границно-модифицированной нитрогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	169
4.5. Механизм присоединения карбоксильной группы к границе борной нанотрубки для создания сенсорного устройства.....	173
4.6. Границно-модифицированные карбоксильной группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами.....	177
4.7. Сенсорные свойства границно-модифицированной карбоксильной группой боронитридной нанотрубки в отношении некоторых металлов.....	181
4.8. Границно-модифицированные нитрильной CN-группой боронитридные нанотрубки: механизмы образования и взаимодействия с отдельными атомами.....	185
4.9. Некоторые выводы.....	190

**ГЛАВА 5. ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ
НАНОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР.....**

5.1. Поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок карбоксильной группой.....	195
5.1.1. Механизм процесса поверхностного модифицирования однослойной УНТ карбоксильной группой.....	195
5.1.2. Взаимодействие поверхностно-модифицированной карбоксильной группой УНТ с атомами щелочных металлов: механизм процесса.....	198
5.1.3. Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной карбоксилированной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	201
5.2. Поверхностное модифицирование углеродной нанотрубки аминогруппой $-NH_2$	206
5.2.1. Механизм поверхностного модифицирования УНТ аминогруппой.....	206
5.2.2. Взаимодействие системы «УНТ + NH_2 » с щелочными металлами: механизм процесса.....	207
5.2.3. Сенсорная чувствительность УНТ, поверхностно-модифицированной аминогруппой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса.....	209

5.3. О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок.....	212
5.3.1. Поверхностное модифицирование бороуглеродных нанотрубок карбоксильной группой: механизм процесса.....	213
5.3.2. Взаимодействия поверхностно-модифицированной карбоксильной группой - BC_3 с атомами щелочных металлов: механизм процесса	214
5.3.3. Сенсорная чувствительность BC_3 нанотрубки, поверхностно-модифицированной карбоксильной группой, в отношении щелочных металлов: механизм процесса	216
5.4. О возможности создания сенсоров на основе поверхностно-модифицированных боронитридных нанотрубок	220
5.5. Некоторые выводы	224
ГЛАВА 6. ПОВЕРХНОСТНАЯ СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОТНОШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	227
6.1. Взаимодействие молекул спиртов с однослойными УНТ: механизм процесса.....	227
6.2. Сорбционная активность УНТ в отношении спиртов: эксперименты	233
6.3. Особенности структурного модифицирования углеродных нанотрубок полимерами	239
6.3.1. Взаимодействие УНТ с полиэтиленом: механизм процесса.....	240
6.3.2. Взаимодействие УНТ с полипропиленом: механизм процесса.....	241
6.3.3. Взаимодействие УНТ с поливинилхлоридом: механизм процесса.....	243
6.3.4. Взаимодействие бутилметакрилата и метилметакрилата с УНТ: механизм процесса	245
6.3.5. Экспериментальные исследования свойств наноматериала состава «Полиметилметакрилат + углеродные нанотрубки»	251
6.4. Некоторые выводы	254
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	256
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	266