

УДК 547.022

Сенсорные свойства углеродных нанотрубок

© 2017 г. И. В. Запороцкова^{1,§}, Н. П. Борознина¹, Ю. Н. Пархоменко², Л. В. Кожитов²

¹Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Дан обзор научных публикаций последних лет, посвященных вопросам создания газовых и электрохимических сенсоров, в том числе биосенсоров, на основе углеродных нанотрубок. Представлены результаты экспериментального и теоретического изучения принципов и механизмов их работы. Описаны особенности строения углеродных нанотрубок. Рассмотрены основные закономерности структуры, энергетических характеристик и сенсорных свойств модифицированных полупроводящих систем на основе углеродных нанотрубок. Представлен анализ механизмов взаимодействия нанотрубуленов с функциональными группами (в том числе, карбоксильной и аминной), металлическими наночастицами и полимерами, приводящих к образованию химически активных зондов для сенсорных устройств. Обсуждена возможность применения гранично-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок для идентификации металлов. Представлены результаты компьютерного моделирования взаимодействия нанотрубок, гранично-модифицированных группами —COOH и —NH₂, с атомами и ионами калия, натрия и лития. Расчеты выполнены в рамках моделей молекулярного кластера с использованием расчетных методов MNDO и DFT. Построенные подобным образом сенсоры могут быть использованы для установления наличия и идентификации как собственно металлических атомов, так и их ионов, входящих в состав солей и щелочей.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, сенсорные свойства, сенсоры на основе углеродных нанотрубок, гранично-модифицированные нанотрубки, карбоксильная группа, аминокгруппа

Введение

Современный этап исследований нанотрубулярных форм материалов определяется работами по поиску методов их получения, совершенствованию способов синтеза, изучению их свойств и попытками технологического применения этих наноматериалов. Подобные системы интересны сочетанием ряда параметров, недостижимых для традиционных моно- и поликристаллических структур. К наноматериалам относятся материалы, размеры которых хотя бы в одном параметре находятся в диапазоне 1—100 нм [1—3]. Их формы включают нульмерные (0D) и одномерные (1D) наноструктуры. К 0D-наноструктурам относят, например, квантовые точки [1]. Используя

квантовые точки как строительные компоненты, были разработаны различные приложения, включая носители памяти, квантовые лазеры, оптические датчики. Открытие углеродных нанотрубок (1D-наноструктур) стало наиболее значительным достижением современной науки. Эта форма углерода по структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако по многим свойствам она разительно отличается от них. Поэтому нанотрубки (или нанотрубулены) следует рассматривать как новый материал с уникальными физико-химическими свойствами, открывающий большие возможности для широкого применения [4—8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) могут найти применение в огромном количестве областей: добавки в полимеры, катализаторы, автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях, поглощение и экранирование электромагнитных волн, преобразование энергии, аноды в литиевых батареях, хранение водорода, композиты (заполнители или покрытия), нанозонды, датчики, суперконденсаторы и т. п. [9, 10]. Разнообразие новых и необычных механических, электрических и магнитных свойств

Запороцкова Ирина Владимировна^{1,§} — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e-mail: irinazarogskova@gmail.com; Борознина Наталья Павловна¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e-mail: n.z.1103@mail.ru; Пархоменко Юрий Николаевич² — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: parkh@rambler.ru; Кожитов Лев Васильевич² — доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники, e-mail: kozitov@misis.ru

§ Автор для переписки

нанотрубок обеспечивает основу прорыва в нанoeлектронике.

Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик [11]. Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордное значение удельной поверхности, способствующее такой сорбции, делают УНТ перспективной основой для создания сверхминиатюрных химических и биологических сенсоров [12, 13]. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении вольт–амперных характеристик нанотрубки в результате сорбции молекул определенного сорта на ее поверхности. Использование УНТ в качестве элементов сенсорных устройств является одним из наиболее интересных их применений в электронике. Такие сенсоры должны обладать высокой чувствительностью, селективностью, быстротой отклика и высокой скоростью восстановления.

Ниже дан обзор работ последних лет, посвященных вопросам создания сенсоров на основе УНТ и изучению механизмов их работы. Обобщены имеющиеся данные по теоретическому и экспериментальному изучению сенсоров на основе УНТ и исследованию сенсорной активности гранично-модифицированных функциональными группами углеродных тубуленов в отношении щелочных металлов.

Особенности строения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки были открыты и описаны в 1991 г. японским исследователем С. Ииджимой [5]. Одно из поразительных явлений, связанных с нанотрубками, состоит в том, что их свойства зависят от геометрии. Нанотрубки — это протяженные цилиндрические структуры диаметром от 1 до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Их поверхность состоит из правильных шестичленных углеродных циклов (гексагонов) [4—10]. В зависимости от условий получения образуются одно- или многослойные тубулены, имеющие открытые или закрытые концы.

Структуру тубуленов обычно описывают в терминах бесконечных цилиндрических поверхностей, на которых расположены атомы углерода, связанные в единую сеть с гексагональными ячейками — sp^2 -сетку. Взаимная ориентация гексагональной сетки и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристи-

ку тубулена — хиральность. Хиральность нанотрубки характеризуется двумя целыми числами (n , m), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом Θ (Θ — угол ориентации, или хиральный угол), образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяют те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\Theta = 0$ и 30° , что соответствует хиральности $(n, 0)$ и (n, n) соответственно. От угла ориентации, или скручивания, зависят электрические свойства УНТ. Они могут проявлять как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. Однако большинство трубок — это полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 2 эВ. Управляя их зонной структурой, можно создавать различные электронные приборы [10].

Все УНТ принято разделять на два вида: ахиральные и хиральные. Хиральные тубулены имеют винтовую симметрию, ахиральные — цилиндрическую и разделяются на два типа. В первом из них два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра. Это так называемые *zig-zag* нанотрубки (рис. 1, а). Во втором — два ребра каждого гексагона перпендикулярны к оси цилиндра — это *arm-chair* нанотрубки (рис. 1, б).

В общем случае УНТ могут быть описаны заданием хирального вектора C_h :

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (1)$$

диаметра трубки d_t , хирального угла Θ и основного вектора трансляции T (рис. 2).

Вектор C_h связывает два кристаллографически эквивалентных состояния O и A на двумерной (2D) графеновой плоскости, в которых расположены атомы углерода. На рис. 2 показан хиральный угол Θ нанотрубки типа *zig-zag* ($\Theta = 0$) и единичные векторы a_1 и a_2 гексагональной решетки. Тубулену *arm-chair* соответствует угол $\Theta = 30^\circ$. Каждая пара символов (n , m) определяет различный способ скручивания графеновой поверхности в нанотрубку. Различия в хиральном угле Θ и диаметре тубулена d_t приводят к различиям в свойствах УНТ. В символике (n , m), используемой для точного определения хирального вектора C_h в формуле (1), обозначение (n , m) относится к тубуленам, обладающим хиральной симметрией, $(n, 0)$ — к *zig-zag* тубуленам, а (n, n) — к *arm-chair* тубуленам. Причем, чем больше значение n , тем больше диаметр трубки.

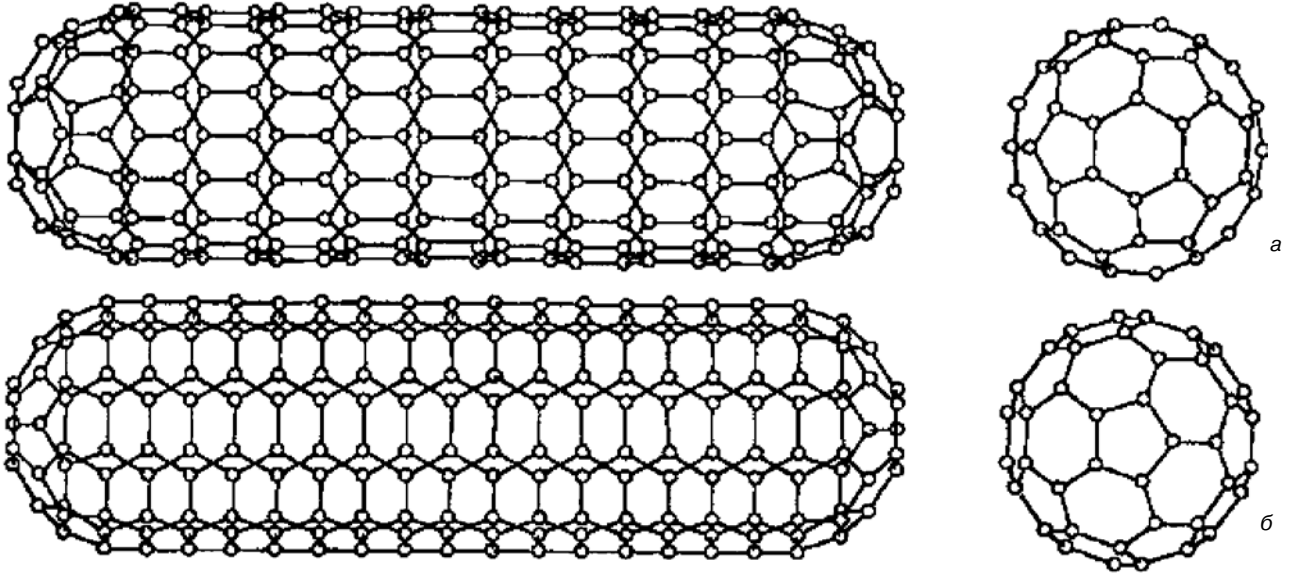


Рис. 1. Идеализированные модели однослойных нанотрубок zig-zag (а) и arm-chair (б)

Fig. 1. Idealized models of (a) zig-zag and (b) arm-chair monolayer nanotubes

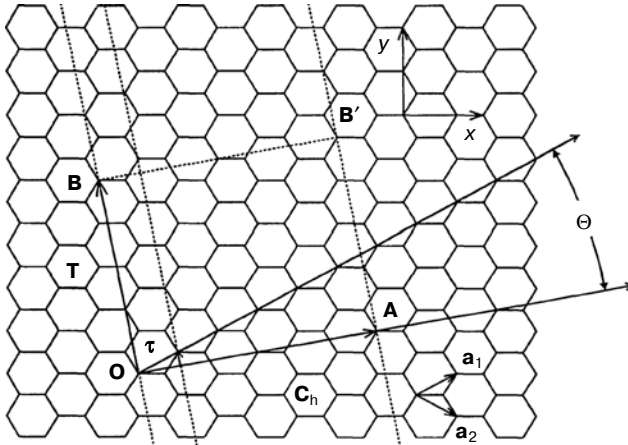


Рис. 2. Основные параметры решетки нанотрубок:
 $\mathbf{OA} = \mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ — хиральный вектор, определенный единичными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 ; Θ — хиральный угол;
 $\mathbf{OB} = \mathbf{T}$ — вектор решетки одномерной элементарной ячейки; $\boldsymbol{\tau}$ — вектор трансляции

Fig. 2. Main parameters of nanotube lattice:

$\mathbf{OA} = \mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ is the chiral vector specified by the unit vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 ; Θ is the chiral angle, $\mathbf{OB} = \mathbf{T}$ is the lattice unit cell vector and $\boldsymbol{\tau}$ is the translation vector

В терминах индексов (n, m) диаметр тубулена можно записать следующим образом:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi},$$

где a_{c-c} — расстояние между ближайшими атомами углерода (0,1421 нм в графите); C_h — длина хирального вектора \mathbf{C}_h . Хиральный угол Θ задается выражением

$$\Theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{m+2n}\right).$$

Чтобы изучить свойства УНТ как одномерных (1D) систем, необходимо определить вектор решетки \mathbf{T} , направленный вдоль оси тубулена нормально

к хиральному вектору \mathbf{C}_h (см. рис. 2). Вектор \mathbf{T} хирального тубулена может быть записан в виде

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2}{d_k},$$

а для величины d_k справедливо

$$d_k = \begin{cases} d, & \text{если } n - m \text{ не кратно } 3d; \\ 3d, & \text{если } n = m \text{ кратно } 3d, \end{cases}$$

где d — наибольший общий делитель (n, m) .

Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок

Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, а следовательно, и особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Высочайшая сорбционная способность УНТ и известная чувствительность характеристик УНТ к наличию сорбированных на их поверхности атомов и молекул [8] обеспечивают возможность создания сенсоров на основе нанотрубок [12—14]. В настоящее время обсуждают несколько типов газовых сенсоров (датчиков) на основе УНТ:

- газовые датчики сорбционного типа;
- газовые датчики ионизационного типа;
- газовые датчики емкостного типа;
- газовые датчики на основе смещения резонансной частоты.

Рассмотрим их более подробно.

Газовые сенсоры сорбционного типа. Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [13]. Основным принципом их действия является ад-

сорбция, при которой адсорбирующаяся молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки. Это приводит к изменениям электрических свойств УНТ, которые можно регистрировать. Существуют газовые сенсоры на основе чистых УНТ, включая однослойные и многослойные, а также на основе УНТ, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов.

Известно, что однослойные УНТ чувствительны к газам NO_2 , NH_3 и некоторым летучим органическим соединениям за счет изменения проводящих свойств нанотрубок при адсорбции молекул газа на их поверхности [15, 16]. Так, авторы работы [16] создали сенсор для обнаружения газов и органических паров при комнатной температуре, который обладает пределом обнаружения, равным 44 ppb для NO_2 и 262 ppb для нитротолуола. Время восстановления датчика составляло ~10 ч из-за большой энергии связи между УНТ и определяемыми газами. Это время сокращали до 10 мин при воздействии ультрафиолетового излучения, которое облегчало десорбцию молекул газа [17].

Эти же газы определяли и с помощью описанного в работе [18] газового сенсора на основе полевого транзистора, в котором в качестве канала проводимости используется одна полупроводящая однослойная УНТ. Время срабатывания устройства составляло несколько секунд, а отклик, определяемый как соотношение между сопротивлением до и после воздействия газа, был равен примерно 100—1000 ppb для NO_2 . Для объяснения действия такого датчика были предложены три модели:

- перенос заряда между нанотрубкой и молекулой, адсорбированной на ее поверхности;
- молекулярное стробирование неполярных молекул, таких как NO_2 , которое приводит к сдвигу порога проводимости УНТ;
- изменение барьера Шотки между нанотрубкой и электродами [19, 20].

В сенсорах на транзисторе энергетический барьер, который надо преодолеть при адсорбции на УНТ молекулам диметилметилфосфоната [21], NH_3 [22] или NO_x [23], может быть уменьшен при задании положительных значений напряжения на затворе. Это приводит к туннелированию электрона через узкий барьер.

Для уменьшения времени восстановления датчика после регистрации газа в результате сорбции предприняты попытки по ускорению десорбции газа путем нагревания сенсорных датчиков. Так, в работе [24] рассмотрена работа датчика на основе однослойной УНТ для определения NH_3 . При воздействии газа происходит перенос электронов от NH_3 к трубке, в результате чего образуется область пространственного заряда на поверхности полупроводниковой УНТ, что увеличивает электрическое сопротивление. Состояние насыщения устанавлива-

ется при концентрации ~40 ppb. Датчик полностью восстанавливается до исходного состояния при 80 °С. В работе [25] рассмотрено создание сенсорных датчиков методом трафаретной печати с последующим отжигом при различных температурах на воздухе в течение 2 ч. Такой датчик был использован для обнаружения NH_3 . После контакта с газом в течение 10 мин при комнатной температуре сопротивление датчика увеличилось на 8 % по сравнению с первоначальным значением. При этом происходит переход от полупроводникового состояния УНТ при умеренной температуре (< 350 °С) до металлического при высокой температуре (>350 °С).

Обсуждается возможность создания сенсоров на основе многослойных УНТ (**МУНТ**) [26, 27]. Были зафиксированы изменения сопротивления, связанные с проводимостью p -типа в полупроводниковых МУНТ и формированием барьеров Шотки между металлическими и полупроводящими нанотрубками при адсорбции газов. Создан электрохимический газовый сенсор на основе модифицированных пленок из многослойных УНТ для определения Cl_2 [28]. Газообразный хлор пропускали через поверхность сенсора, являющуюся катодом, в результате возник гальванический эффект, который и контролировали. В качестве микроэлектрода использовали нанотрубки. Время восстановления этого датчика составило ~150 с. В работе [29] рассмотрен сенсор на основе ультратонких пленок УНТ, который использовали для определения NO_2 и NH_3 при комнатной температуре. Авторы предложили способ создания пленок толщиной ~5 нм с высокой плотностью нанотрубок, что и обеспечивало высокую чувствительность и воспроизводимость датчика: 1 ppb для NO_2 и 7 ppb для NH_3 . Десорбция газов ускорялась при воздействии ультрафиолетового излучения.

В работе [30] описаны газовые сенсоры на основе ориентированных УНТ. Сопротивление пленок УНТ уменьшалось при контакте с NO_2 и увеличивалось при контакте с NH_3 , этанолом и C_6H_6 . Пленка из нанотрубок может быть представлена как сеть эффективных резисторов, состоящих из сопротивлений отдельных УНТ, сопротивления узлов и туннельных переходов между соседними нанотрубками. Авторы работы [31] предложили вертикальный тип транспорта на основе регулярных массивов УНТ для датчика газа NH_3 . Датчик показал высокую чувствительность, быстрое время отклика (менее 1 мин), хорошее восстановление при атмосферном давлении при комнатной температуре. С помощью такого датчика можно обнаружить NH_3 в диапазоне 0,1—6 %.

Модификация УНТ функциональными группами, металлическими наночастицами, оксидами и полимерами изменяет электронные свойства нанотрубок и повышает селективность и ответ на конкретные газы. При этом отметим, что взаимодействие

молекул–мишеней с функциональными группами или добавками очень разное. Часто для модифицирования УНТ используют карбоксильную группу —COOH. Такая группа создает реакционноспособные участки на концах и боковых стенках УНТ, на которых происходит активное взаимодействие с различными соединениями. Так, в работе [32] показано, что датчики, изготовленные из карбоксилированных однослойных УНТ, чувствительны к CO с пределом обнаружения 1 ppm, в то время как чистые однослойные УНТ на этот газ не реагировали. В работе [33] исследовали чувствительность однослойных УНТ, функционализированных аминогруппой —NH₂, к газу NO₂. Аминогруппа играет роль переносчика заряда полупроводящей УНТ, благодаря которому количество электронов, переносимых от нанотрубки к молекуле NO₂, увеличивается.

Существуют также газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами, которые хорошо работают при комнатной температуре [34, 35]. Они могут быть использованы как кондуктометрические, потенциометрические, амперометрические и вольт–амперометрические преобразователи для обнаружения широкого спектра газов. В работе [36] показано, что полевые транзисторы на однослойных УНТ, модифицированных полиэтиленмином, могут быть использованы как газовые сенсоры с улучшенными ответом и селективностью в отношении NO₂, CO, CO₂, CH₄, H₂ и O₂. Такие сенсоры смогли обнаружить менее чем 1 часть NO₂ ppm с временем отклика 1—2 мин. В работе [37] продемонстрировано, что функционализированные однослойные УНТ с присоединенным поли-(*m*-аминобензолом сульфоновой кислоты) обладают лучшей чувствительностью к NH₃ и NO₂, чем карбоксилированные нанотрубки. Такие системы проявили чувствительность к 5 ppm NH₃. Модификация УНТ полимерами также улучшает их чувствительность к парам органических соединений. Авторы работы [38] разработали компактный беспроводной газовый сенсор на основе композита «многослойные УНТ + полиметилметакрилат (ПММА)». Датчик показывает быструю реакцию (2—5 с) и увеличение сопротивления на 100 порядков при воздействии паров дихлорметана, хлороформа и ацетона. Сенсор возвращается к исходному уровню сразу же после снятия воздействия газа. Механизм действия сенсора был объяснен откликом полимера при поглощении паров органических веществ в ПММА и переносом заряда полярных органических молекул, адсорбированных на поверхности нанотрубок. В работе [39] описана работа интегрированной системы на основе однослойной УНТ и полимерной целлюлозы. Слой целлюлозы был расположен на поверхности проводящей УНТ, которую использовали в качестве газового сенсора для определения паров бензола, толуола и ксилола.

Существуют газовые сенсоры на основе УНТ, модифицированных металлическими наночастицами [40]. В работе [41] описана работа датчика на основе однослойных УНТ (**ОУНТ**) с наночастицами палладия (Pd) для определения водорода при комнатной температуре. Время отклика такого сенсора составляло 5—10 с, а время восстановления — ~400 с. Известно, что при комнатной температуре адсорбированные молекулы H₂ диссоциируют на атомы водорода, которые растворяются в Pd, что обуславливает уменьшение работы выхода металла. Это сокращает количество носителей заряда в нанотрубках и, следовательно, приводит к снижению проводимости. Процесс обратим, так как растворенный атомарный водород может соединиться с кислородом в воздухе, образуя OH. Это приводит к образованию воды, которая затем покидает систему Pd—УНТ, восстанавливая таким образом начальную проводимость датчика. В работе [42] описаны два метода функционализации ОУНТ палладием для изготовления датчиков водорода. Нанотрубки могут быть или химически функционализированы Pd, или покрыты распыленным металлом. В работе [43] для изготовления наносенсора на H₂ разработан способ функционализации путем электроосаждения наночастиц Pd на однослойной УНТ. При комнатной температуре этот датчик показал хорошую реакцию. Предел обнаружения составляет 100 ppm, а время восстановления — 20 мин.

Для создания газовых сенсоров на основе УНТ могут быть использованы и другие металлы. Так, в работах [44, 45] изготовили датчики на основе многослойных нанотрубок, функционализированных Pt или Pd. Они показали высокую чувствительность к H₂ и обратимость при комнатной температуре. Время отклика и время восстановления составили 10 мин для УНТ, функционализированных Pd, и 15 мин для УНТ, функционализированных Pt. Еще один сенсор для детектирования водорода был изготовлен на основе однослойной УНТ, декорированной золотыми частицами [46]. В работе [47] продемонстрировано влияние точечного гетероконтакта между УНТ и золотым микропроводом на обнаружение NH₃ и NO₂ с быстрой реакцией и релаксацией. Механизм действия зонда связан с образованием тонкого проводящего канала между Au и нанотрубкой и изменением сопротивления тубулена. В работе [48] сообщается о газовых датчиках на основе однослойных нанотрубок, модифицированных Au, Pt, Pd, Rh. Разница в каталитической активности наночастиц металла определяет селективность сенсоров при обнаружении H₂, CH₄, CO, H₂S, NH₃ и NO₂. В работе [49] описана работа высокоэффективного газового сенсора на основе композиционного материала состава МУНТ–Pt, чувствительного к толуолу C₇H₈. Были получены ответы датчика при концентрации 1 ppm при температуре 150 °C. Эффективность этого датчика существенно

превышает эффективность сенсоров, описанных в более ранних работах, например [50].

Сообщается также о создании газовых сенсоров на основе УНТ и наноструктурированных оксидов металлов [50–56]. Сенсоры, модифицированные SnO_2 или TiO_2 , могут обнаружить такие газы, как NO_2 , CO , NH_3 и пары этанола при низких рабочих температурах. Нанотрубки в матрице оксидов металлов обеспечивают основные проводящие каналы, которые эффективно изменяют проводимость композита при адсорбции газа. Время восстановления зависит от силы связи газовых молекул с поверхностью УНТ. В работе [57] описан сенсор на основе МУНТ, покрытых SnO_2 , который обнаружил хороший отклик на нефтяной газ и пары этанола с восстановлением в течение нескольких секунд при температуре $335\text{ }^\circ\text{C}$. Реакция датчика линейно возрастала с увеличением концентрации газа. Высокую чувствительность и низкое сопротивление такой системы объясняют особенностями механизма электронного транспорта. Электроны движутся через зерна SnO_2 в МУНТ с низким сопротивлением. Кроме того, усиление отклика датчика на газ может происходить за счет p – n –перехода между нанотрубками и наночастицами SnO_2 [58]. Обнаружение ацетона и NH_3 возможно с помощью датчиков состава « TiO_2 + МУНТ», изготовленными золь–гель методом [59]. В работе [60] описаны сенсоры на основе смешанных оксидов SnO_2 – TiO_2 и МУНТ, включенных в тонкие пленки SnO_2 – TiO_2 . Время ответа и время восстановления таких датчиков меньше 10 с при рабочей температуре 210 – $400\text{ }^\circ\text{C}$. Улучшение характеристик датчика и уменьшение рабочих температур может быть связано с усилением эффекта p – n –переходов в дополнение к эффекту на границах зерен.

Интересный механизм действия сенсорного устройства на основе УНТ был продемонстрирован группой сотрудников Исследовательского центра Тулузы (Франция) [61]. Они обнаружили существенную зависимость характера пропускания микроволнового излучения материала, содержащего двухслойные нанотрубки, от содержания примесей в атмосфере [61]. Образцы двухслойных нанотрубок диаметром ~ 2 нм и длиной ~ 10 мкм, отличающиеся повышенной чистотой и высокой воспроизводимостью электрических, магнитных и оптических характеристик, в виде порошка вводили в полость волновода, изготовленного из кремния и укрепленного на тонкой диэлектрической мембране. Материал мембраны характеризуется диэлектрической постоянной, близкой к единице, и высоким коэффициентом пропускания для микроволнового излучения в диапазоне частот 1 – 110 ГГц. С целью исследования сенсорных характеристик устройство выдерживали в течение 15 ч при давлении азота 5 атм. Результаты измерений коэффициента про-

пускания микроволнового излучения и фазового сдвига волны в указанном спектральном диапазоне обнаружили существенные изменения этих параметров из-за сорбции газа. Время восстановления исходных характеристик прибора составляет несколько часов при комнатной температуре. Это время, однако, может быть многократно сокращено в результате прогрева прибора.

В ряде работ рассматривают газовые сенсоры на основе УНТ, содержащих различные дефекты поверхности. Например, в работе [62] описаны сенсоры на основе УНТ, легированных бором и азотом. Эти сенсоры использовали для определения малых концентраций NO_2 , CO , C_2H_4 и H_2O при комнатной температуре и при $150\text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружено, что легированные азотом УНТ более чувствительны к диоксиду азота и оксиду углерода, а легированные бором трубки — к этилену. Все нанотрубки высокочувствительны к изменению влажности. Авторы работы [63] создали датчики на основе однослойных УНТ, содержащих вакансионные дефекты поверхности, которые образовались в результате действия высоких температур в диапазоне 300 – $800\text{ }^\circ\text{C}$. Измерения активности таких сенсоров в отношении NO_2 , NH_3 и H_2 показали более высокую чувствительность датчиков с дефектами по сравнению с бездефектными при комнатной температуре. Авторы работы [63] предполагают, что некоторые газовые молекулы адсорбируются на поверхности нанотрубки, а некоторые — в отверстиях на стенках нанотрубок, созданных при тепловом воздействии (рис. 3).

Итак, датчики сорбционного типа на основе УНТ имеют высокую чувствительность, но при этом обладают рядом недостатков:

- отсутствие способности идентификации газов с низкими адсорбционными энергиями;
- отсутствие селективности;
- высокая чувствительность нанотрубок к изменениям внешних условий (влажности, температуры, скорости газового потока);
- длительное время срабатывания (от десятков секунд до нескольких минут);
- длительное время регенерации чувствительного элемента (от единиц минут до нескольких часов);
- возможные необратимые изменения проводимости УНТ при хемосорбции.

Газовые сенсоры ионизационного типа. Проблема детектирования газовых молекул с низкой адсорбционной энергией была решена в датчиках ионизационного типа. Принцип действия таких датчиков основан на определении характеристик ионизации газов, полученных при столкновении ускоренных электронов с газовыми молекулами. Из-за отсутствия адсорбции и химического взаимодействия между сенсорным элементом и исследуемым газом удается идентифицировать газы с низкой адсорб-

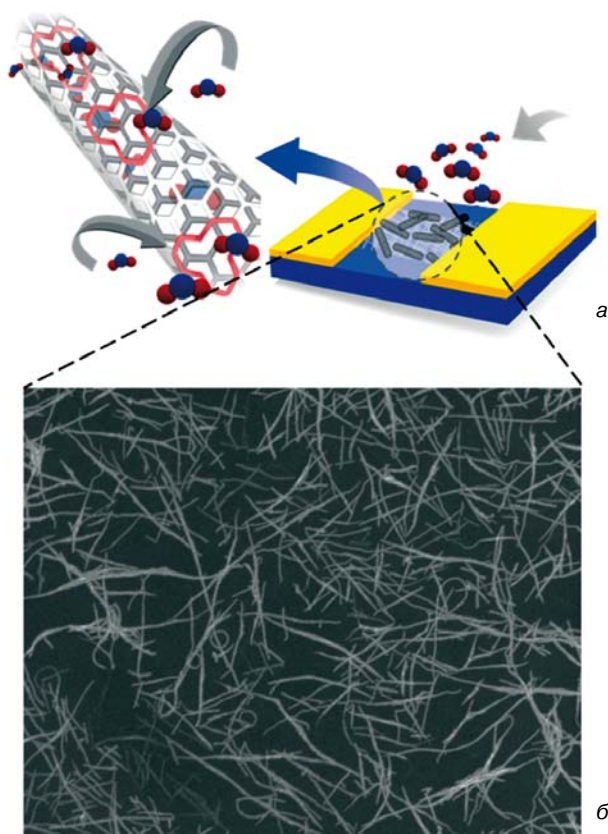


Рис. 3. Модель сенсора на основе ОУНТ, функционализированных дефектами, (а) и ПЭМ-изображение УНТ на сформированном сенсоре (б)

Fig. 3. (a) Model of sensor on the basis of monolayer CNT modified by defects and (b) SEM image of CNT on sensor

ционной энергией. Однако датчики ионизационного типа не находят широкого применения из-за следующих недостатков:

- неудовлетворительные массогабаритные характеристики;
- высокие рабочие напряжения (10^2 — 10^3 В), и, как следствие, повышенное энергопотребление.

Использование УНТ в качестве одного из электродов датчика позволяет частично решить эти проблемы. Конструкция такого датчика состоит из выступающего в качестве анода массива вертикально ориентированных УНТ, выполненного из алюминия катода и стеклянного изолятора толщиной 150 мкм, расположенного между ними. При приложении разности потенциалов между анодом и катодом нанотрубки создают высокую напряженность электрического поля вблизи своих вершин из-за высокого аспектного отношения [64, 65]. Это способствует образованию самоподдерживающегося межэлектродного разряда при более низком напряжении. В работе [66] представлены результаты исследования газов NH_3 , CO_2 , N_2 , O_2 , He, Ar с помощью такого сенсора. Установлено, что с увеличением концентрации газа напряжение пробоя меняется незначительно, а ток разряда для каждого газа увеличивается линейно. Это объясняется тем, что на ток разряда влияет объемная концентрация

газовых молекул, а пробивное напряжение зависит главным образом от напряженности электрического поля и энергии связи молекул газа.

Таким образом, низкие энергопотребление и напряжение пробоя, высокая селективность и совместимость техпроцесса создания со стандартными процессами микроэлектроники, а также небольшие размеры ионизационных датчиков планарного типа на основе УНТ обеспечивают неплохие перспективы их применения. Ограничивающим фактором для их широкого использования является необходимость применения устройств обработки сигнала с высокой чувствительностью, а также деградация чувствительного элемента с УНТ из-за «коронных» разрядов.

Газовые сенсоры емкостного типа. Другим типом датчиков, использующих в качестве чувствительного элемента массив УНТ, является датчик емкостного типа. В работе [67] описан емкостной датчик, чувствительный элемент которого представляет собой массив разорентированных нанотрубок, выращенный на слое SiO_2 . Первая обкладка датчика представляет массив УНТ, вторая — кремний. При подаче внешнего напряжения между двумя обкладками у вершин УНТ создается высокая напряженность электрического поля. Это приводит к поляризации адсорбированных молекул и увеличению емкости. В работе [68] продемонстрирована высокая чувствительность такого сенсора к парам бензола, гексана, гептана, толуола, изопропилового спирта, этанола, хлорбензола, метилового спирта, ацетона, динитротолуола. Основным недостатком датчиков емкостного типа являются необратимые изменения УНТ при хемосорбции газов, что вызывает необходимость его регенерации или замены. Также данный тип датчика чувствителен к повышенной влажности, что ограничивает области его применения.

Газовые сенсоры на основе смещения резонансной частоты. Изменение электрических свойств УНТ при взаимодействии с газами было положено в основу создания газовых сенсоров на основе смещения резонансной частоты [69, 70]. В качестве чувствительного элемента такого датчика может быть использован дисковый резонатор с нанотрубками, выращенными на его внешней поверхности. Когда УНТ, расположенные на резонаторе, подвергаются воздействию газов, происходит изменение диэлектрической проницаемости диска с нанотрубками и, как результат, сдвиг резонансной частоты. Поскольку разные газы вызывают различные по величине сдвиги частоты, сенсор демонстрирует хорошую чувствительность и селективность. Это позволяет обнаруживать широкий спектр газов с низкими концентрациями, в том числе NH_3 , CO, N_2 , He, O_2 и Ar. Недостатком данного типа датчиков является необходимость применения дополнительного обо-

рудования для анализа значений диэлектрической проницаемости и резонансной частоты.

Электрохимические и биологические сенсоры на основе УНТ

Особую группу сенсоров представляют электрохимические и биологические (биосенсоры) сенсоры, в состав которых входят УНТ. Как правило, механизм их действия основан на реакциях окисления–восстановления при взаимодействии с биомолекулами. Электрохимические сенсоры с УНТ получили широкое распространение при выполнении биомедицинских исследований [71].

В работе [72] рассмотрены электрохимические сенсоры и биосенсоры, в которых в качестве электрода использовали УНТ, модифицированные редокс–полимерами, выступающими катализаторами реакций переноса электрона между биомолекулами и основой электрода — нанотрубками [73]. Такая комбинация УНТ с полимером улучшает электропроводность и механическую прочность получаемого гибрида. В качестве редокс–полимеров могут выступать различные полимеры, способные к обратимому окислению–восстановлению, например: полимеры группы азинов (феназины, фентиазины, феноксазины и т. д.) [74–78]. С помощью таких биосенсоров можно определять глюкозу, этанол, пероксид водорода, нитриды, сорбитол, мочевую и аскорбиновую кислоту, дофамин и т. п. Например, в работе [79] описано амперометрическое устройство для определения глюкозы. В композитный материал вводили глюкозооксидазу, которую фиксировали на концах УНТ сенсора посредством образования амидных связей между N–ацетилглюкозаминными остатками и карбоксильными группами модифицированных нанотрубок. При каталитическом действии глюкозооксидазы глюкоза окислялась кислородом, а продуктом реакции являлись глюконолактон и пероксид водорода. Концентрация образующегося пероксида водорода пропорционально связана с концентрацией глюкозы. Поэтому сигнал сенсора, вызванный появлением в пробе пероксида водорода, служил характеристикой концентрации глюкозы. При содержании в композитном материале 10 % (вес.) глюкозооксидазы сигнал устройства линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 5,4 г/л, а предел ее обнаружения оценивался на уровне 0,11 г/л [80].

Биосенсоры на основе массива УНТ также могут применяться при анализе дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. В этом случае нанотрубки сенсора модифицируют олигонуклеотидами, в частности гуанином. Сказанное объясняется способностью олигонуклеотидов легко связываться с соответствующими комплементарными нуклеотидами ДНК и РНК. Для измерения сигнала,

соответствующего присутствию в пробе ДНК и РНК, используют комплексное соединение $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, фиксирующее окисление гуанина. Причем снижение плотности размещения УНТ на поверхности сенсора приводит к увеличению чувствительности [81]. Проведенное исследование показало, что при окислении гуанина сигнал такого сенсора был значительно выше сигнала графитового электрода. Предел обнаружения 21–членного олигонуклеотида соответствовал 2 мкг/л, а предел обнаружения ДНК — 170 мкг/л [82].

Гранично–модифицированные УНТ как активные компоненты сенсорных устройств

Карбоксилированные УНТ. В качестве сенсоров могут выступать устройства, использующие гранично–модифицированные УНТ. Например, это может быть атомно–силовой микроскоп, на острие которого расположена химически модифицированная нанотрубка со специально подобранной функциональной группой. В работах [34, 83] сообщается, что экспериментально получены УНТ, одна из границ которых модифицирована присоединенной к ней карбоксильной группой. В экспериментах использовали многослойную нанотрубку, которую закрепляли на золотой пирамидке кремниевого кантилевера микроскопа. Острые нанотрубки укорачивали в кислородсодержащей атмосфере, прикладывая напряжение между трубкой и поверхностью слюды с напыленным на ней слоем ниобия. При этом на открытом конце нанотрубки образовывалась карбоксильная —COOH группа (рис. 4). В работах [34, 84] сообщается, что карбоксилированные УНТ чувствительны к парам этанола, газам NO, CO и NO₂. При желании методами органической химии

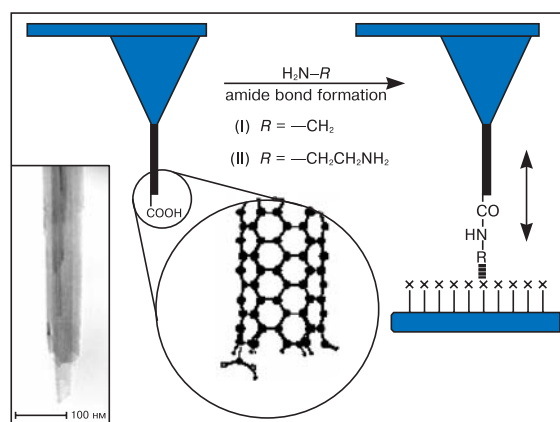


Рис. 4. Нанотрубка с функциональной химической группой как острие кантилевера сканирующего атомно–силового микроскопа. Показано движение острия при определении энергии взаимодействия функциональной группы с поверхностью образца

Fig. 4. Nanotube with functional chemical group as probe of cantilever of scanning atomic force microscope. Shown is probe movement for measurement of interaction energy between functional group and specimen surface

карбоксильную группу можно заместить на другие функциональные группы. Острие с модифицирующей группой по-разному взаимодействует с поверхностями образцов разного химического состава. Таким образом, острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой, становится химически чувствительным. Логично предположить, что применение модифицированных УНТ в качестве сенсоров не ограничивается только газами. Также можно определять и другие химические элементы, например металлы. При этом возможно установление наличия как собственно металлических атомов, так и их ионов, входящих в состав солей и щелочей [85].

В работе [86] изучен механизм присоединения функциональной группы —COOH к однослойному полубесконечному углеродному тубулену и исследована активность такой модифицированной системы в отношении некоторых металлов. Выпол-

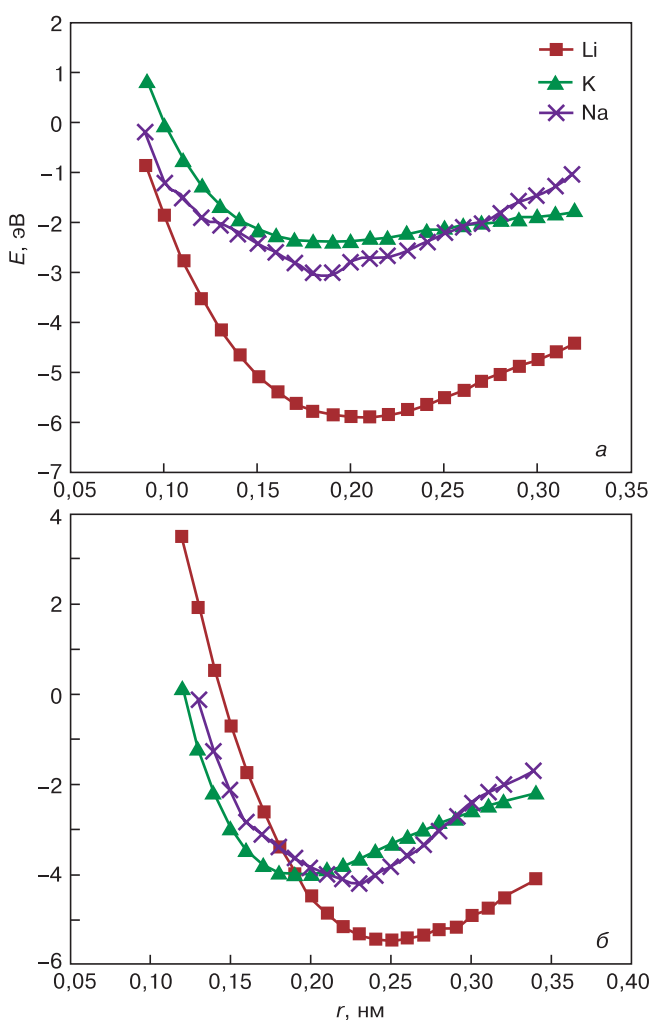


Рис. 6. Энергетические кривые взаимодействия УНТ, модифицированной карбоксильной группой —COOH, с Na, K, Li в зависимости от расстояния между атомами металлов и атомом водорода группы (а) и между атомами металлов и атомом кислорода группы (б)

Fig. 6. Energy profiles of interaction between CNT modified by carboxyl group —COOH and Na, K and Li depending on distance between (a) metal atoms and hydrogen atom of the group and (b) metal atoms and oxygen atom of the group

нены расчеты тубуленов типа zig-zag (6,0) в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO [87, 88] и расчетного метода DFT [89]. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, а к атому углерода другой границы присоединялась карбоксильная группа (рис. 5, см. третью стр. обложки). Были выявлены особенности пространственной ориентации карбоксильной группы относительно границы нанотрубулена, ее геометрические параметры и распределение зарядов в ней.

Процесс присоединения группы —COOH к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировали путем пошагового приближения (с шагом 0,01 нм) карбоксильной группы вдоль перпендикуляра, проведенного к границе трубки и ориентированного на атом С [90]. В результате был установлен факт образования химической связи между трубкой и —COOH, что свидетельствует о возможности функционализации однослойных УНТ карбоксильной группой с целью создания высокочувствительных химически активных зондов на их основе.

Далее исследовали механизм взаимодействия атомов калия, натрия, лития с краевыми атомами кислорода и водорода карбоксильной группы. Процесс моделировали пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому О или Н функциональной группы. Построены профили поверхности потенциальной энергии систем «нанотрубка + COOH — атом металла», которые представлены на рис. 6. Каждая кривая имеет минимум, соответствующий образованию связей на определенных расстояниях. В табл. 1 представлены полученные результаты

Таблица 1

Основные характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам О и Н карбоксильной группы, модифицирующей УНТ (6, 0)

[Main parameters of K, Li and Na attachment to the terminal O and H atoms of carboxyl group that modifies CNT (6, 0)]

Межатомная связь	$r_{вз}$, нм	$E_{вз}$, эВ	
		MNDO	DFT
Na—O	0,22	-4,23	-3,21
Na—H	0,18	-3,03	-1,77
K—O	0,25	-4,00	-4,3
K—H	0,18	-2,41	-1,04
Li—O	0,20	-5,45	-4,39
Li—H	0,19	-5,90	-4,62

Обозначения. Здесь и далее:

$r_{вз}$ — расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О (или Н) функциональной группы; $E_{вз}$ — соответствующая энергия взаимодействия.

расчетов основных характеристик процесса присоединения атомов K, Li, Na к краевым атомам карбоксильной группы, модифицирующей открытую границу УНТ. Так как расстояния взаимодействия, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов — слабое вандерваальсовское. Этот важный результат доказывает возможность многократного использования такого зонда без его разрушения, к которому привело бы химическое взаимодействие с выбранными атомами щелочных металлов.

Изучен процесс сканирования произвольной поверхности, которая содержит подлежащие инициализации атомы или ионы натрия, калия или лития, и определена активность УНТ с краевой функциональной группой в отношении выбранного элемента.

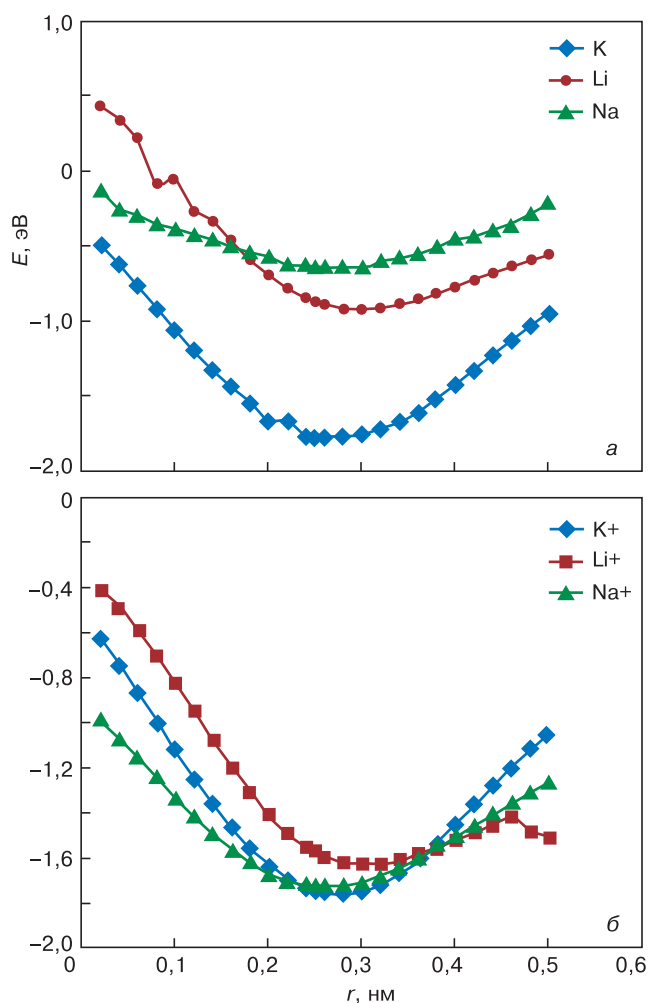


Рис. 8. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (а) или ионами (б) металла (K, Li, Na) и системой «УНТ + СООН», полученные путем моделирования процесса сканирования. $r = 0$ соответствует точке под атомом водорода карбоксильной группы

Fig. 8. Profiles of energy interaction between (a) atoms of metal (K, Li, Na) and CNT + COOH system obtained by simulation of scanning. $r = 0$ is the point under the hydrogen atom of the carboxyl group

Таблица 2

Основные характеристики процесса взаимодействия между карбоксилированной УНТ (6,0) с атомами и ионами металла, полученные при сканировании поверхности
[Main parameters of interaction of carboxylated CNT (6, 0) with metal atoms and ions as determined by surface scanning]

Атом/ион	$r_{c-vз}$, нм	$E_{c-vз}$, эВ
Na	0,3	-0,64
Na ⁺	0,26	-1,73
K	0,25	-1,77
K ⁺	0,28	-1,76
Li	0,3	-0,93
Li ⁺	0,3	-1,63

Обозначения. Здесь и далее: $r_{c-vз}$, $E_{c-vз}$ — расстояние и энергия сенсорного взаимодействия соответственно.

Процесс моделировали пошаговым приближением атома (иона) металла к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки (рис. 7, см. третью стр. обложки). Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых взаимодействия (рис. 8) показал, что модифицированный тубулен становится химически чувствительным в отношении выбранных металлов. На энергетических кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании устойчивого взаимодействия элемента с системой «УНТ + СООН». Энергии связи представлены в табл. 2. Полученные результаты доказывают возможность использования модифицированных УНТ в качестве сенсоров на определенные элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

Выполненные теоретические исследования объяснили механизм модифицирования границы однослойной УНТ функциональной карбоксильной группой, приводящий к созданию сенсорного датчика, который был получен экспериментально и активность которого в отношении некоторых газов была доказана [83—85]. Созданный таким образом сенсор может реагировать на наличие сверхмалых количеств веществ, что открывает перспективы его использования в химии, биологии, медицине и т. д. Использование химически модифицированных нанотрубок в атомно-силовой микроскопии — путь к созданию зондов с четко выраженными химическими характеристиками.

Углеродные нанотрубки, гранично-модифицированные аминогруппой. Как уже отмечалось, методами органической химии карбоксильную груп-

пу можно заместить на другие функциональные группы, например достаточно распространенную и изученную аминогруппу NH_2 . Реакционная способность аминогруппы обусловлена наличием неподеленной пары электронов. В работе [33] исследовали взаимодействие однослойных УНТ, функционализированных группой —NH_2 , с газом NO_2 . Установлено, что аминогруппа играет роль «переносчика» заряда полупроводящей УНТ, и, следовательно, количество электронов, переносимых из нанотрубки в молекулу NO_2 , увеличивается.

В работе [91] приведены о результаты исследования механизма присоединения аминогруппы к открытой границе полупроводящей однослойной УНТ для образования химически активного зонда сенсорных устройств. Кроме того, в работе [91] представлены данные, полученные при изучении процессов взаимодействия построенных гранично-модифицированных систем с атомами и ионами не-

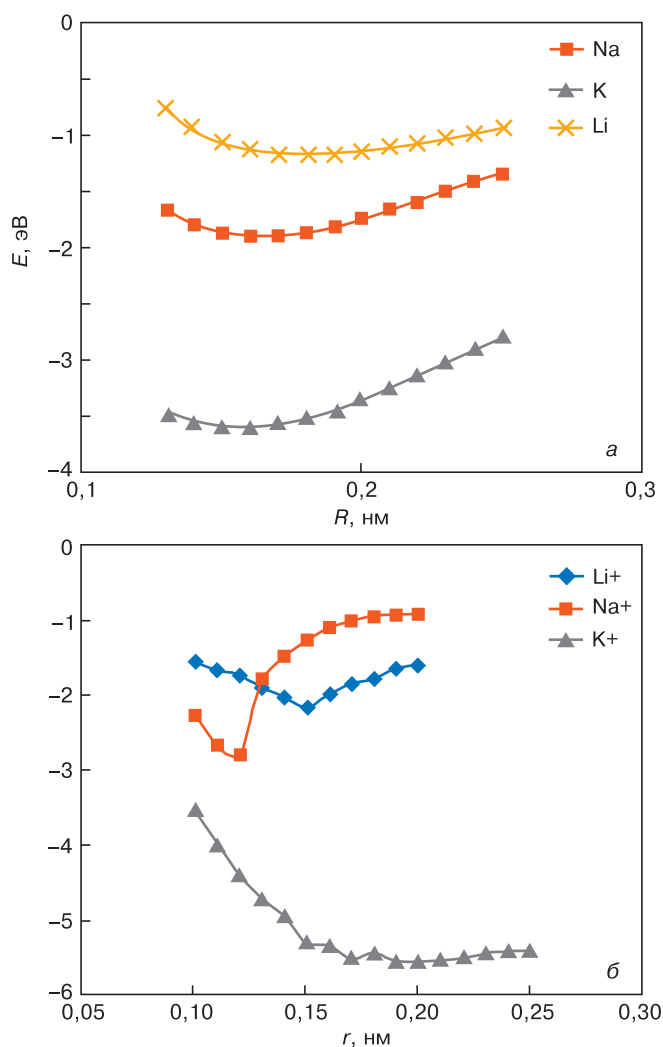


Рис. 9. Энергетические кривые взаимодействия УНТ (6, 6), модифицированной аминогруппой, с атомами металлов Na, K, Li (а) и ионами металлов Li^+ , Na^+ , K^+ (б). Расчеты проведены методом MNDO

Fig. 9. Profiles of energy interaction of CNT (6, 6) modified by amino group with (a) Na, K and Li metal atoms and (б) Li^+ , Na^+ and K^+ ions calculated using MNDO method

которых металлов. Моделировали присоединение группы к открытой границе полубесконечной УНТ (6,0). Анализ построенного в результате расчетов профиля поверхности потенциальной энергии системы «нанотрубка — NH_2 » обнаружил образование химической связи между УНТ и функциональной группой.

Анализ зарядового распределения в системе показал, что на атоме углерода нанотрубки, к которому присоединяется аминогруппа, появляется заряд $q_C = +0,2$. Появившийся отрицательный заряд на атоме азота функциональной группы свидетельствует о том, что при присоединении —NH_2 к границе тубулена происходит перенос электронной плотности от атома углерода трубки на атом азота группы. Таким образом, реализуется механизм действия сенсора, в результате которого в полученной системе, выступающей в качестве датчика, изменяется число носителей заряда, обеспечивающее возникновение проводимости в наносистеме.

Был исследован механизм взаимодействия атомов калия, натрия, лития с функционализированной аминогруппой однослойной УНТ. Процесс моделировали пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому Н группы. Построенные профили поверхности потенциальной энергии систем «нанотрубка + NH_2 — атом металла» (рис. 9) имеют минимумы, свидетельствующие о наличии взаимодействия на определенных расстояниях. В табл. 3 представлены полученные результаты расчетов основных характеристик процесса присоединения атомов Na, K, Li к гранично-модифицированной нанотубулярной системе. Наличие слабого вандерваальсового взаимодействия доказывает возможность многократного использования полученного зонда. Кроме того, в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой при взаимодействии с атомами металлов может изменяться величина барьера Шоттки между нанотубулярной системой «на-

Таблица 3

Основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов Na, K, Li к модифицированной аминогруппой УНТ (6, 6)
[Main parameters of K, Li and Na attachment to CNT (6, 6) modified by amino group]

Межатомная связь	$r_{вз}$, нм	$E_{вз}$, эВ	
		MNDO	DFT
Na	0,16	-1,90	-2,43
K	0,16	-3,60	-3,22
Li	0,18	-1,17	-1,0
Na^+	0,12	-2,78	-3,21
K^+	0,20	-5,54	-4,30
Li^+	0,15	-2,15	-3,39

нотрубка + NH₂» и электродами сенсорного устройства, что будет регистрироваться в процессе работы датчика. Значения параметров взаимодействия, полученных при расчетах различными методами (MNDO или DFT), обнаружили хорошую сходимость, что подтверждает корректность результатов. Анализ зарядового состояния системы показал, что происходит перенос электронной плотности от атомов металлов к зондовой системе. Это увеличивает число носителей заряда и обеспечивает изменение электрических свойств системы.

Были исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе модифицированной аминогруппой УНТ, в отношении атомов и ионов натрия, калия, лития. Моделировали процесс сканирования поверхности, содержащей выбранные атом (или ион). Анализ полученных результатов установил, что тубулен с функциональной аминогруппой становится чувствительным в отношении выбранных элементов. Энергии взаимодействия представлены в табл. 4.

Итак, полученные результаты доказали возможность использования модифицированных аминогруппой и карбоксильной группой УНТ в качестве сенсоров на определенные элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой. Причем полученный сенсорный элемент будет обладать выраженной селективностью: как видно из табл. 3 и 4, энергии взаимодействия сенсорной системы с различными элементами неодинаковы. Поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов.

Заключение

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что УНТ являются богатейшим материалом для дальнейшего использования. Развитие технологии, связанной с нанотрубками, ведет к созданию новых физических объектов, свойства которых представляют как научный, так и прикладной интерес. Благодаря уникальной структуре и свойствам УНТ являются активными элементами сенсоров, которые применяют для обнаружения широкого ряда различных веществ, в том числе газов, органических веществ и т. п. Модификация УНТ функциональными группами, наночастицами металлов, полимерами и оксидами металлов значительно повышают селективность сенсорных датчиков на их основе. Высокая электрокаталитическая активность и быстрая передача электрона совместно с высокой стабильностью соединений нанотрубок с редокс-полимерами обеспечивает применение УНТ в качестве электрохимических биодатчиков. Современные исследования сосредоточены на поиске новых модифицирующих добавок, которые

Таблица 4

Основные характеристики процесса взаимодействия УНТ (6, 0), модифицированной аминогруппой, с атомами и ионами натрия, калия, лития, полученные путем моделирования процесса сканирования произвольной поверхности

[Main parameters of interaction of CNT (6, 0) modified by amino group with sodium, potassium and lithium atoms and ions as determined by arbitrary surface scanning simulation]

Атом/ион	r_{c-vz} , нм	E_{c-vz} , эВ	
		MNDO	DFT
K	0,20	-5,47	-5,21
Li	0,20	-2,25	-2,00
Na	0,19	-3,12	-3,48
Na ⁺	0,12	-2,05	-2,23
K ⁺	0,14	-5,54	-5,15
Li ⁺	0,15	-2,15	-2,36

улучшат характеристики сенсоров на основе УНТ. Настоящий обзор подчеркивает не только уникальные физико-химические свойства компонентов сенсоров, но и возможные синергетические эффекты, возникающие при модифицировании УНТ химически активными группами и частицами. Созданные таким образом сенсоры обладают выраженной селективностью и реагируют на наличие сверхмалых количеств веществ, в том числе металлов, входящих в состав солей и щелочей, что открывает перспективы их использования в химии, биологии, медицине и т. д.

Библиографический список

- Blank V. D., Seepujak A., Polyakov E. V., Batov D. V., Kulnitskiy B. A., Parkhomenko Yu. N., Skryleva E. A., Bangert U., Gutiérrez-Sosa A., Harvey A. J. Growth and characterisation of BNC nanostructures // Carbon. 2009. V. 47, N 14. P. 3167–3174. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.022
- Shul'ga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Photoreduction of graphite oxide nanosheets with vacuum ultraviolet radiation // High Energy Chemistry. 2012. V. 46, Iss. 2. P. 117–121. DOI: 10.1134/S0018143912020099
- Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
- Ивановский А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. – Екатеринбург : УрОРАН, 1999. – 176 с.
- Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. – New York : Academic Press, Inc., 1996. – 965 p. (<https://www.elsevier.com/books/science-of-fullerenes-and-carbon-nanotubes/dresselhaus/978-0-12-221820-0>)
- Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. – London : Imperial College Press, 1998. – 251 p.
- Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.
- Запорожкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. – Springer-Verlag, 2000. – 464 p.
10. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. – М.: ВИНХОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.
11. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191—1231. DOI: 10.3367/UFN.0174.200411c.1191
12. Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Маловичко А. М., Неволин В. К., Петухов В. А. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок УНТ // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 11–12. С. 35—40.
13. Zhang Wei-De, Zhang Wen-Hui. Carbon nanotubes as active components for gas sensors // *J. Sensors*. 2009. V. 2009. P. 160698. DOI: 10.1155/2009/160698
14. Boyd A., Dube I., Fedorov G., Paranjape M., Barbara P. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: from single tubes to high-density networks // *Carbon*. 2014. V. 69. P. 417—423. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.044
15. Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // *Nanotechnology*. 2002. V. 13, N 2. P. 195—200. DOI: 10.1088/0957-4484/13/2/312
16. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection // *Nano Lett.* 2003. V. 3, N 7. P. 929—933. DOI: 10.1021/nl034220x
17. Chen R. J., Franklin N. R., Kong J., Cao J., Tomblor Th. W., Zhang Yu., Dai H. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79, N 14. P. 2258—2260. DOI: 10.1063/1.1408274
18. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science*. 2000. V. 287, N 5453. P. 622—625. DOI: 10.1126/science.287.5453.622
19. Zhang J., Boyd A., Tselev A., Paranjape M., Barbara P. Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 12. P. 123112. DOI: 10.1063/1.2187510
20. Helbling T., Pohle R., Durrer L., Stampfer C., Romana C., Jungena A., Fleischer M., Hierolda C. Sensing NO₂ with individual suspended single-walled carbon nanotubes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 132, N 2. P. 491—497. DOI: 10.1016/j.snb.2007.11.036
21. Novak J. P., Snow E. S., Houser E. J., Park D., Stepnowski J. L., McGill R. A. Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83, N 19. P. 4026—4028. DOI: 10.1063/1.1626265
22. Peng N., Zhang Q., Lee Y. C., Tan O. K., Marzari N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 132, N 1. P. 191—195. DOI: 10.1016/j.snb.2008.01.025
23. Lucci M., Reale A., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M. L., Davoli I., Di Natale C., D'Amico A., Paolesse R. Optimization of a NO_x gas sensor based on single walled carbon nanotubes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. V. 118, N 1–2. P. 226—231. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.027
24. Quang N. H., Van Trinh M., Lee B.-H., Huh J.-S. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. V. 113, N 1. P. 341—346. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.089
25. Nguyen H.-Q., Huh J.-S. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. V. 117, N 2. P. 426—430. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.056
26. Varghese O. K., Kichambre P. D., Gong D., Ong K. G., Dickey E. C., Grimes C. A. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2001. V. 81, N 1. P. 32—41. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00923-6
27. Nguyen L. H., Phi T. V., Phan P. Q., Vu H. N., Nguyen-Duc C., Fossard F. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection // *Physica E*. 2007. V. 37, N 1–2. P. 54—57. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.006
28. Sun G., Liu S., Hua K., Lv X., Huang L., Wang Y. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9, N 9. P. 2436—2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015
29. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiee M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating // *Sens. Actuators B: Chem.* 2016. V. 227. P. 128—134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051
30. Valentini L., Cantalini C., Armentano I., Kenny J. M., Lozzi L., Santucci S. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection // *Diamond and Related Materials*. 2004. V. 13, N 4–8. P. 1301—1305. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.11.011
31. Hoa N. D., Van Quy N., Cho Y., Kim D. An ammonia gas sensor based on non-catalytically synthesized carbon nanotubes on an anodic aluminum oxide template // *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. V. 127, N 2. P. 447—454. DOI: 10.1016/j.snb.2007.04.041
32. Fu D., Lim H., Shi Y., Dong X., Mhaisalkar S. G., Chen Y., Mochhala S., Li L.-J. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112, N 3. P. 650—653. DOI: 10.1021/jp710362r
33. Tran T. H., Lee J.-W., Lee K., Lee Y. D., Ju B.-K. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 129, N 1. P. 67—71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104
34. Zhou Y., Jiang Y., Xie G., Du X., Tai H. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 191. P. 24—30. DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.079
35. Liu S. F., Lin S., Swager T. M. An organocobalt-carbon nanotube chemiresistive carbon monoxide detector // *ACS Sens.* 2016. V. 1. N 4. P. 354—357. DOI: 10.1021/acssensors.6b00005
36. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K. J. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection // *Nano Lett.* 2003. V. 3, N 3. P. 347—351. DOI: 10.1021/nl034010k
37. Bekyarova E., Davis M., Burch T., Itkis M. E., Zhao B., Sunshine S., Haddon R. C. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108, N 51. P. 19717—19720. DOI: 10.1021/jp0471857
38. Abraham J. K., Philip B., Witchurch A., Varadan V. K., Reddy C. C. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor // *Smart Materials and Structures*. 2004. V. 13, N 5. P. 1045—1049. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010
39. Im J., Sterner E. S., Swager T. M. Integrated gas sensing system of swcnt and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes // *Sensors*. 2016. V. 16, N 2. P. 183. DOI: 10.3390/s16020183
40. Abdelhalim A., Abdellah A., Scarpa G., Lugli P. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications // *Nanotechnology*. 2014. V. 25, N 5. P. 055208. DOI: 10.1088/0957-4484/25/5/055208
41. Kong J., Chapline M. G., Dai H. J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors // *Adv. Mater.* 2001. V. 13, N 18. P. 1384—1386. DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8
42. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M. C., Fernández M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W. K., Benito A. M., Martínez M. T., Gutiérrez J., Muñoz E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection // *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. V. 122, N 1. P. 75—80. DOI: 10.1016/j.snb.2006.05.005
43. Mubeen S., Zhang T., Yoo B., Deshusses M. A., Myung N. V. Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111, N 17. P. 6321—6327. DOI: 10.1021/jp067716m
44. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Nanostructured Pt functionalized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110, N 23. P. 11291—11298. DOI: 10.1021/jp0611525
45. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Palladium dispersed multi-walled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32, N 13. P. 2518—2526. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.015
46. Seo S. M., Kang T. J., Cheon J. H., Kim Y. H., Park Y. J. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold-nanoparticle decorated SWCNT network // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 204. P. 716—722. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.119
47. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich A. V., Yanson I. K., Pospelov A. P., Levitsky I. A., Euler W. B. New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 134, N 2. P. 1022—1026. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.012
48. Star A., Joshi V., Skarupo S., Thomas D., Gabriel J.-C. P. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110, N 42. P. 21014—21020. DOI: 10.1021/jp064371z

49. Kwona Y.J., Naa H.G., Kanga S.Y., Choib S.-W., Kimb S.S., Kima H.W. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt-decorated carbon nanotubes sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2016. V. 227. P. 157–168. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.024
50. Hafaiedh I., Elleuch W., Clement P., Llobet E., Abdelghani A. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection // *Sens. Actuators B: Chem.* 2013. V. 182. P. 344–350. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.020
51. Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J.-J., Correig X., Llobet E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing // *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. V. 127, N 1. P. 137–142. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108
52. Chen Y., Zhu C., Wang T. The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO₂ core/shell nanostructures // *Nanotechnology.* 2006. V. 17, N 12. P. 3012–3017. DOI: 10.1088/0957-4484/17/12/033
53. Wang J., Liu L., Cong S.-Y., Qi J.-Q., Xu B.-K. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 134, N 2. P. 1010–1015. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.010
54. Bittencourt C., Felten A., Espinosa E. H., Ionescu R., Llobet E., Correig X., Pireaux J.-J. WO₃ films modified with functionalized multi-wall carbon nanotubes: morphological, compositional and gas response studies // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. V. 115, N 1. P. 33–41. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.067
55. Wei B.-Y., Hsu M.-C., Su P.-G., Lin H.-M., Wu R.-J., Lai H.-J. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature // *Sens. Actuators B: Chem.* 2004. V. 101, N 1–2. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.snb.2004.02.028
56. Hoa N. D., Quy N. V., Cho Y. S., Kim D. Nanocomposite of SWCNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application // *Phys. Status Solidi A.* 2007. V. 204, N 6. P. 1820–1824. DOI: 10.1002/pssa.200675318
57. Liu Y.-L., Yang H.-F., Yang Y., Liu Z.-M., Shen G.-L., Yu R.-Q. Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes // *Thin Solid Films.* 2006. V. 497, N 1–2. P. 355–360. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.018
58. van Hieu N., Thuy L. T. B., Chien N. D. Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 129, N 2. P. 888–895. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.088
59. Sánchez M., Guirado R., Rincón M. E. Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2007. V. 18, N 11. P. 1131–1136. DOI: 10.1007/s10854-007-9144-5
60. Van Duy N., van Hieu N., Huy P. T., Chien N. D., Thamilselvan M., Yi J. Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application // *Physica E.* 2008. V. 41, N 2. P. 258–263. DOI: 10.1016/j.physe.2008.07.007
61. Dragoman M., Grenier K., Dubuc D., Bary L., Plana R., Fourn E., Flahaut E. Millimeter wave carbon nanotube gas sensor // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101, N 10. P. 106103. DOI: 10.1063/1.2734873
62. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner Ph., Grobert N., Llobet E., Ewels Ch. P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon.* 2014. V. 66. P. 662–673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064
63. Kim J., Choi S.-W., Lee J.-H., Chung Y., Byun Y. T. Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2016. V. 228. P. 688–692. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.094
64. Hou Z., Xu D., Cai B. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89, N 21. P. 213502. DOI: 10.1063/1.2392994
65. De Heer W. A., Châtelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source // *Science.* 1995. V. 270, N 5239. P. 1179–1180. DOI: 10.1126/science.270.5239.1179
66. de Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube // *Nature.* 2002. V. 420, N 6914. P. 393–395. DOI: 10.1038/nature01233
67. Yeow J. T. W., She J. P. M. Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor // *Nanotechnology.* 2006. V. 17, N 21. P. 5441–5448. DOI: 10.1088/0957-4484/17/21/026
68. Snow E. S., Perkins F. K., Houser E. J., Badescu S. C., Reinecke T. L. Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor // *Science.* 2005. V. 307, N 5717. P. 1942–1945. DOI: 10.1126/science.1109128
69. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80, N 24. P. 4632–4636. DOI: 10.1063/1.1486481
70. Chopra S., McGuire K., Gothard N., Rao A. M., Pham A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83, N 11. P. 2280–2282. DOI: 10.1063/1.1610251
71. Бузановский В. А. Электрохимические сенсоры с углеродными нанотрубочками и их использование в биомедицинских исследованиях // *Биомедицинская химия.* 2011. Т. 57, вып. 6. С. 12–31. DOI: 10.18097/pbmc20125801012
72. Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes // *Analytica Chimica Acta.* 2015. V. 881. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.jaca.2015.02.059
73. Chen A., Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42, N 12. P. 5425–5438. DOI: 10.1039/C3CS35518G
74. Pauliukaite R., Ghica M. E., Barsan M. M., Brett C. M. A. Phenazines and polyphenazines in electrochemical sensors and biosensors // *Anal. Lett.* 2010. V. 43, N 10–11. P. 1588–1608. DOI: 10.1080/00032711003653791
75. Liu H.-J., Yang D.-W., Liu H.-H. A hydrogen peroxide sensor based on the nanocomposites of poly(brilliant cresyl blue) and single walled-carbon nanotubes // *Anal. Methods.* 2012. V. 4, N 5. P. 1421–1426. DOI: 10.1039/C2AY05881B
76. Ghica M. E., Wintersteller Y., Brett C. M. A. Poly(brilliant green)/carbon nanotube-modified carbon film electrodes and application as sensors // *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17, N 6. P. 1571–1580. DOI: 10.1007/s10008-013-2040-4
77. Pifferi V., Barsan M. M., Ghica M. E., Falcicola L., Brett C. M. A. Synthesis characterization and influence of poly(brilliant green) on the performance of different electrode architectures based on carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 98. P. 199–207. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.048
78. Ghica M. E., Brett C. M. A. Poly(brilliant green) and poly(thionine) modified carbon nanotube coated carbon film electrodes for glucose and uric acid biosensors // *Talanta.* 2014. V. 130. P. 198–206. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.068
79. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles // *Nano Lett.* 2004. V. 4, N 2. P. 191–195. DOI: 10.1021/nl0347233
80. Rubianes M. D., Rivas G. A. Carbon nanotubes paste electrode // *Electrochem. Commun.* 2003. V. 5, N 8. P. 689–694. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00168-1
81. Koehne J. E., Chen H., Cassell A. M., Ye Q., Han J., Meyyappan M., Li J. Miniaturized multiplex label-free electronic chip for rapid nucleic acid analysis based on carbon nanotube nanoelectrode arrays // *Clin. Chem.* 2004. V. 50, N 10. P. 1886–1893. DOI: 10.1373/clinchem.2004.036285
82. Pedano M. L., Rivas G. A. Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes // *Electrochem. Commun.* 2004. V. 6, N 1. P. 10–16. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.10.008
83. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology // *Nature.* 1998. V. 394. P. 52–55. DOI: 10.1038/27873
84. Mäklin J., Mustonen T., Kordás K., Saukko S., Tóth G., Vähäkangas J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes // *Phys. Status Solidi B.* 2007. V. 244, N 11. P. 4298–4302. DOI: 10.1002/pssb.200776118
85. Kozhitov L. V., V'et N. Kh., Kostikova A. V., Zaporotskova I. V., Kozlov V. V. The simulation of carbon material structure based on polyacrylonitrile obtained under IR heating // *Modern Electronic Materials.* 2016. V. 2, N 1. P. 13–17. DOI: 10.1016/j.moem.2016.08.003
86. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group // *Nanoscience and Nanotechnology Lett.* 2013. V. 5, N 11. P. 1169–1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704
87. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99, N 15. P. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
88. Войтюк А. А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул // *Журн. структурной химии.* 1988. Т. 29, № 1. С. 138–162.

89. Koch W., Holthausen M. A chemist's guide to density functional theory. – Weinheim : Wiley–VCH, 2001. – 313 p. <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527303723.html>

90. Polikarpova N. P., Zaporotzkova I. V., Vilkeeva D. E., Polikarpov D. I. Sensor properties of carboxyl-modified carbon nanotubes // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5, N 1. P. 101–106.

http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2014/02/NPCM51_P101-106.pdf

91. Polikarpova N. P., Zaporotzkova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors // *J. Nano–Electron. Phys.* 2015. V. 7, N 4. P. 04089 (3 pp). http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/44562/1/Polikarpova_Carbon_nanotube.pdf

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки НИТУ «МИСиС» (тема 3503022 «Разработка научно-методических основ процессов получения перспективных функциональных материалов для автономной генерации, хранения и преобразования энергии», срок выполнения с 01.03.2017 по 31.12.2017) и гранта Президента РФ для молодых ученых МК–8945.2016.8.

Статья поступила в редакцию 31 марта 2016 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2017, vol. 20, no. 1, pp. 5–21.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-5-21

Sensor properties of carbon nanotubes

I. V. Zaporotzkova^{1,§}, N. P. Boroznina¹, Yu. N. Parkhomenko², L. V. Kozhitov²

¹*Volgograd State University, 100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia*

²*National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. A review of publications over the last years dealing with the development of gas and electrochemical sensors, including biosensors, on the basis of carbon nanotubes is provided. Results of the experimental and theoretical study of their principles and operation mechanisms are provided. The structure of carbon nanotubes has been described. The main regularities of the structure, energetic characteristics and sensor properties of the modified semiconducting systems on the basis of carbon nanotubes have been studied. Analysis of the mechanisms of the interaction between nanotubes and the functional groups (including carboxyl and amino ones), metal nanoparticles and polymers for the formation of chemically active sensors has been reported. The possibility of application of the boundary modified monolayer carbon nanotubes for the identification of metals is discussed. Results of simulation of the interaction between nanotubes boundary modified by –COOH and –NH₂ groups with atoms and ions of potassium, sodium and lithium obtained using the molecular cluster model and the MNDO and DFT calculation methods are provided. The sensors synthesized in this way will be used for establishment of the existence and identification of metal atoms and their ions included in salts and alkalis.

Keywords: carbon nanotubes, sensor properties, sensors on the basis of carbon nanotubes, boundary modified nanotubes, carboxyl group, amino group

References

1. Blank V. D., Seepujak A., Polyakov E. V., Batov D. V., Kulnitskiy B. A., Parkhomenko Yu. N., Skryleva E. A., Bangert U., Gutiérrez-Sosa A., Harvey A. J. Growth and characterisation of BNC nanostructures. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 14, pp. 3167–3174. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.022

2. Shul'ga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Photoreduction of graphite oxide nanosheets with vacuum ultraviolet radiation. *High Energy Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 2, pp. 117–121. DOI: 10.1134/S0018143912020099

3. Eliseev A. A., Lukashin A. V. *Funktsional'nye nanomaterialy* [Functional nanomaterials]. Moscow: Fizmatlit, 2010. 456 p. (In Russ.)

4. Ivanovskii A. L. *Kvantovaya khimiya v materialovedenii. Nanotubulyarnye formy veshchestva* [Quantum chemistry in materials science. Nanotubular forms of matter]. Ekaterinburg: UrORAN, 1999. 176 p. (In Russ.)

5. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, Inc., 1996. 965 p. (<https://www.elsevier.com/books/science-of-fullerenes-and-carbon-nanotubes/dresselhaus/978-0-12-221820-0>)

Irina V. Zaporotzkova^{1,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (irinazaporotzkova@gmail.com); **Natalia P. Boroznina**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (n.z.1103@mail.ru); **Yuri N. Parkhomenko**²: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (parkh@rambler.ru); **Lev V. Kozhitov**²: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozhitov@misis.ru)

6. Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1999. 251 p.

7. Kharris P. *Uglerodnye nanotrubyy i rodstvennyye struktury. Novye materialy XXI veka* [Carbon nanotubes and related structures. New materials of the 21st century]. Moscow: Tekhnosfera, 2003. 336 p. (In Russ.)

8. Zaporotzkova I. V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnyye svoystva* [Carbon and non-carbon nanotubes and composite structures on their basis: structure and electronic properties]. Volgograd: Izd-vo VolGU, 2009. 490 p. (In Russ.)

9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application*. Springer-Verlag, 2000. 464 p.

10. D'yachkov P. N. *Elektronnyye svoystva i primeneniye nanotrubok* [Electronic properties and applications of nanotubes]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2010. 488 p. (In Russ.)

11. Eletsii A. V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Phys. Usp.*, 2004, vol. 47, no. 11, pp. 1119–1154. DOI: 10.1070/PU2004v047n11ABEH002017

12. Akhmadishina K. F., Bobrinetskii I. I., Komarov I. A., Malovichko A. M., Nevolin V. K., Petukhov V. A., Golovin A. V., Zalevskii A. O. Flexible biological sensors based on carbon nanotube films. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 11–12, pp. 721–726. (In Russ.) DOI: 10.1134/S1995078013060025

13. Zhang Wei-De, Zhang Wen-Hui. Carbon nanotubes as active components for gas sensors. *J. Sensors*, 2009, vol. 2009, article ID 160698 (16 p.). DOI: 10.1155/2009/160698

14. Boyd A., Dube I., Fedorov G., Paranjape M., Barbara P. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: from single tubes to high-density networks. *Carbon*, 2014, vol. 69, pp. 417–423. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.044

§ Corresponding author

15. Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, 2002, vol. 13, no. 2, pp. 195–200. DOI: 10.1088/0957-4484/13/2/312
16. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Lett.*, 2003, vol. 3, no. 7, pp. 929–933. DOI: 10.1021/nl034220x
17. Chen R. J., Franklin N. R., Kong J., Cao J., Tomblin Th. W., Zhang Yu., Dai H. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 79, no. 14, pp. 2258–2260. DOI: 10.1063/1.1408274
18. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625. DOI: 10.1126/science.287.5453.622
19. Zhang J., Boyd A., Tselev A., Paranjape M., Barbara P. Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, no. 12, pp. 123112 (3 p.). DOI: 10.1063/1.2187510
20. Helbling T., Pohle R., Durrer L., Stampfer C., Romana C., Jungena A., Fleischer M., Hierolda C. Sensing NO₂ with individual suspended single-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 132, no. 2, pp. 491–497. DOI: 10.1016/j.snb.2007.11.036
21. Novak J. P., Snow E. S., Houser E. J., Park D., Stepnowski J. L., McGill R. A. Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 19, pp. 4026–4028. DOI: 10.1063/1.1626265
22. Peng N., Zhang Q., Lee Y. C., Tan O. K., Marzari N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 132, no. 1, pp. 191–195. DOI: 10.1016/j.snb.2008.01.025
23. Lucci M., Reale A., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M. L., Davoli I., Di Natale C., D'Amico A., Paolesse R. Optimization of a NO_x gas sensor based on single walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 118, no. 1–2, pp. 226–231. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.027
24. Quang N. H., Van Trinh M., Lee B.-H., Huh J.-S. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 113, no. 1, pp. 341–346. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.089
25. Nguyen H.-Q., Huh J.-S. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 117, no. 2, pp. 426–430. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.056
26. Varghese O. K., Kichambre P. D., Gong D., Ong K. G., Dickey E. C., Grimes C. A. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2001, vol. 81, no. 1, pp. 32–41. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00923-6
27. Nguyen L. H., Phi T. V., Phan P. Q., Vu H. N., Nguyen-Duc C., Fossard F. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection. *Physica E*, 2007, vol. 37, no. 1–2, pp. 54–57. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.006
28. Sun G., Liu S., Hua K., Lv X., Huang L., Wang Y. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, no. 9, pp. 2436–2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015
29. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiei M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 227, pp. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051
30. Valentini L., Cantalini C., Armentano I., Kenny J. M., Lozzi L., Santucci S. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, no. 4–8, pp. 1301–1305. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.11.011
31. Hoa N. D., Van Quy N., Cho Y., Kim D. An ammonia gas sensor based on non-catalytically synthesized carbon nanotubes on an anodic aluminum oxide template. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 127, no. 2, pp. 447–454. DOI: 10.1016/j.snb.2007.04.041
32. Fu D., Lim H., Shi Y., Dong X., Mhaisalkar S. G., Chen Y., Mochhala S., Li L.-J. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, no. 3, pp. 650–653. DOI: 10.1021/jp710362r
33. Tran T. H., Lee J.-W., Lee K., Lee Y. D., Ju B.-K. The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 129, no. 1, pp. 67–71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104
34. Zhou Y., Jiang Y., Xie G., Du X., Tai H. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2014, vol. 191, pp. 24–30. DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.079
35. Liu S. F., Lin S., Swager T. M. An organocobalt-carbon nanotube chemiresistive carbon monoxide detector. *ACS Sens.*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. 354–357. DOI: 10.1021/acssensors.6b00005
36. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K. J. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano Lett.*, 2003, vol. 3, no. 3, pp. 347–351. DOI: 10.1021/nl034010k
37. Bekyarova E., Davis M., Burch T., Itkis M. E., Zhao B., Sunshine S., Haddon R. C. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 51, pp. 19717–19720. DOI: 10.1021/jp0471857
38. Abraham J. K., Philip B., Witchurch A., Varadan V. K., Reddy C. C. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor. *Smart Materials and Structures*, 2004, vol. 13, no. 5, pp. 1045–1049. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010
39. Im J., Sterner E. S., Swager T. M. Integrated gas sensing system of swent and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes. *Sensors*, 2016, vol. 16, no. 2, p. 183. DOI: 10.3390/s16020183
40. Abdelhalim A., Abdellah A., Scarpa G., Lugli P. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, no. 5, p. 055208. DOI: 10.1088/0957-4484/25/5/055208
41. Kong J., Chapline M. G., Dai H. J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 18, pp. 1384–1386. DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8
42. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M. C., Fernández M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W. K., Benito A. M., Martínez M. T., Gutiérrez J., Muñoz E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 122, no. 1, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.snb.2006.05.005
43. Mubeen S., Zhang T., Yoo B., Deshusses M. A., Myung N. V. Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, no. 17, pp. 6321–6327. DOI: 10.1021/jp067716m
44. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Nanostructured Pt functionalized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 23, pp. 11291–11298. DOI: 10.1021/jp0611525
45. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, no. 13, pp. 2518–2526. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.015
46. Seo S. M., Kang T. J., Cheon J. H., Kim Y. H., Park Y. J. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold-nanoparticle decorated SWCNT network. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2014, vol. 204, pp. 716–722. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.119
47. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich A. V., Yanson I. K., Pospelov A. P., Levitsky I. A., Euler W. B. New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 134, no. 2, pp. 1022–1026. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.012
48. Star A., Joshi V., Skarupo S., Thomas D., Gabriel J.-C. P. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 42, pp. 21014–21020. DOI: 10.1021/jp064371z
49. Kwona Y. J., Naa H. G., Kanga S. Y., Choib S.-W., Kimb S. S., Kima H. W. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt-decorated carbon nanotubes sensors. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 227, pp. 157–168. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.024
50. Hafaiedh I., Elleuch W., Clement P., Llobet E., Abdelghani A. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013, vol. 182, pp. 344–350. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.020
51. Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J.-J., Correig X., Llobet E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 127, no. 1, pp. 137–142. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108
52. Chen Y., Zhu C., Wang T. The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO₂ core/shell nanostructures. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 12, pp. 3012–3017. DOI: 10.1088/0957-4484/17/12/033
53. Wang J., Liu L., Cong S.-Y., Qi J.-Q., Xu B.-K. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde. *Sens. Ac-*

- tutors *B: Chem.*, 2008, vol. 134, no. 2, pp. 1010—1015. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.010
54. Bittencourt C., Felten A., Espinosa E. H., Ionescu R., Llobet E., Correig X., Pireaux J.-J. WO₃ films modified with functionalised multi-walled carbon nanotubes: morphological, compositional and gas response studies. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 115, no. 1, pp. 33—41. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.067
55. Wei B.-Y., Hsu M.-C., Su P.-G., Lin H.-M., Wu R.-J., Lai H.-J. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2004, vol. 101, no. 1-2, pp. 81—89. DOI: 10.1016/j.snb.2004.02.028
56. Hoa N. D., Quy N. V., Cho Y. S., Kim D. Nanocomposite of SWCNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application. *Phys. Status Solidi A.*, 2007, vol. 204, no. 6, pp. 1820—1824. DOI: 10.1002/pssa.200675318
57. Liu Y.-L., Yang H.-F., Yang Y., Liu Z.-M., Shen G.-L., Yu R.-Q. Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 497, no. 1-2, pp. 355—360. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.018
58. Van Hieu N., Thuy L. T. B., Chien N. D. Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 129, no. 2, pp. 888—895. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.088
59. Sánchez M., Guirado R., Rincón M. E. Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, vol. 18, no. 11, pp. 1131—1136. DOI: 10.1007/s10854-007-9144-5
60. Van Duy N., Van Hieu N., Huy P. T., Chien N. D., Thamilselvan M., Yi J. Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application. *Physica E.*, 2008, vol. 41, no. 2, pp. 258—263. DOI: 10.1016/j.physe.2008.07.007
61. Dragoman M., Grenier K., Dubuc D., Bary L., Plana R., Fourn E., Flahaut E. Millimeter wave carbon nanotube gas sensor. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 10, pp. 106103. DOI: 10.1063/1.2734873
62. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner Ph., Grobert N., Llobet E., Ewels Ch. P. Boron- and nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 2014, vol. 66, pp. 662—673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064
63. Kim J., Choi S.-W., Lee J.-H., Chung Y., Byun Y. T. Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 228, pp. 688—692. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.094
64. Hou Z., Xu D., Cai B. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, no. 21, p. 213502. DOI: 10.1063/1.2392994
65. De Heer W. A., Châtelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 1995, vol. 270, no. 5239, pp. 1179—1180. DOI: 10.1126/science.270.5239.1179
66. De Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature*, 2002, vol. 420, no. 6914, pp. 393—395. DOI: 10.1038/nature01233
67. Yeow J. T. W., She J. P. M. Carbon nanotube-enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 21, pp. 5441—5448. DOI: 10.1088/0957-4484/17/21/026
68. Snow E. S., Perkins F. K., Houser E. J., Badescu S. C., Reinecke T. L. Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. *Science*, 2005, vol. 307, no. 5717, pp. 1942—1945. DOI: 10.1126/science.1109128
69. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 24, pp. 4632—4636. DOI: 10.1063/1.1486481
70. Chopra S., McGuire K., Gothard N., Rao A. M., Pham A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 11, pp. 2280—2282. DOI: 10.1063/1.1610251
71. Buzanovskii V. A. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes and their use in biomedical research. *Biomeditsinskaya khimiya*, 2011, vol. 57, no. 6, pp. 12—31. (In Russ.). DOI: 10.18097/pbmc20125801012
72. Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2015, vol. 881, pp. 1—23. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.059
73. Chen A., Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, no. 12, pp. 5425—5438. DOI: 10.1039/C3CS35518G
74. Pauliukaite R., Ghica M. E., Barsan M. M., Brett C. M. A. Phenazines and polyphenazines in electrochemical sensors and biosensors. *Anal. Lett.*, 2010, vol. 43, no. 10-11, pp. 1588—1608. DOI: 10.1080/00032711003653791
75. Liu H.-J., Yang D.-W., Liu H.-H. A hydrogen peroxide sensor based on the nanocomposites of poly(brilliant cresyl blue) and single walled-carbon nanotubes. *Anal. Methods*, 2012, vol. 4, no. 5, pp. 1421—1426. DOI: 10.1039/C2AY05881B
76. Ghica M. E., Wintersteller Y., Brett C. M. A. Poly(brilliant green)/carbon nanotube-modified carbon film electrodes and application as sensors. *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, no. 6, pp. 1571—1580. DOI: 10.1007/s10008-013-2040-4
77. Pifferi V., Barsan M. M., Ghica M. E., Falciola L., Brett C. M. A. Synthesis characterization and influence of poly(brilliant green) on the performance of different electrode architectures based on carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 98, pp. 199—207. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.048
78. Ghica M. E., Brett C. M. A. Poly(brilliant green) and poly(thionine) modified carbon nanotube coated carbon film electrodes for glucose and uric acid biosensors. *Talanta*, 2014, vol. 130, pp. 198—206. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.068
79. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles. *Nano Lett.*, 2004, vol. 4, no. 2, pp. 191—195. DOI: 10.1021/nl0347233
80. Rubianes M. D., Rivas G. A. Carbon nanotubes paste electrode. *Electrochim. Commun.*, 2003, vol. 5, no. 8, pp. 689—694. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00168-1
81. Koehne J. E., Chen H., Cassell A. M., Ye Q., Han J., Meyyappan M., Li J. Miniaturized multiplex label-free electronic chip for rapid nucleic acid analysis based on carbon nanotube nanoelectrode arrays. *Clin. Chem.*, 2004, vol. 50, no. 10, pp. 1886—1893. DOI: 10.1373/clinchem.2004.036285
82. Pedano M. L., Rivas G. A. Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes. *Electrochim. Commun.*, 2004, vol. 6, no. 1, pp. 10—16. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.10.008
83. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology. *Nature*, 1998, vol. 394, pp. 52—55. DOI: 10.1038/27873
84. Mäklän J., Mustonen T., Kordás K., Saukko S., Tóth G., Vähäkangas J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi B*, 2007, vol. 244, no. 11, pp. 4298—4302. DOI: 10.1002/pssb.200776118
85. Kozhitov L. V., Vet N. Kh., Kostikova A. V., Zaporotskova I. V., Kozlov V. V. The simulation of carbon material structure based on polyacrylonitrile obtained under IR heating. *Modern Electronic Materials*, 2016, vol. 2, no. 1, pp. 13—17. DOI: 10.1016/j.moem.2016.08.003
86. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group. *Nanoscience and Nanotechnology Lett.*, 2013, vol. 5, no. 11, pp. 1169—1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704
87. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899—4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
88. Voityuk A. A. Application of the MNDO method to investigation of properties and reactivity of molecules. *J. Struct. Chem.*, 1988, vol. 29, no. 1, pp. 120—146. DOI: 10.1007/BF00750187
89. Koch W., Holthausen M. A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 313 p. <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527303723.html>
90. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Vilkeeva D. E., Polikarpov D. I. Sensor properties of carboxyl-modified carbon nanotubes. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 101—106. http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2014/02/NPCM51_P101-106.pdf
91. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04089 (3 pp). http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/44562/1/Polikarpova_Carbon_nanotube.pdf

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the Ministry of Education and Science of the NUST «MISiS» (theme 3503022 «Development of scientific and methodological foundations of processes for obtaining promising functional materials for autonomous generation, storage and energy conversion», deadline from 01.03.2017 to 31.12.2017) and a Grant of the President of the Russian Federation No. MK-8945.2016.8.

Received March 31, 2016