

УДК 621.315; 620.22-022.532

Поверхностно–модифицированная аминной группой бороуглеродная BC_5 нанотрубка как элемент сенсорного устройства: теоретические исследования

© 2020 г. И. В. Запороцкова^{1,§}, Е. С. Дрючков¹, Н. П. Борознина¹,
Л. В. Кожитов², А. В. Попкова³

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

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

³ *НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Россия*

Аннотация. Модификация бороуглеродных нанотрубок функциональными группами актуальна в связи с интенсивным развитием наноиндустрии, в частности, нано– и микроэлектроники. Модифицированная таким образом нанотрубка может быть использована в качестве элемента сенсорного устройства для обнаружения микроколичеств различных веществ, например, металлов, входящих в состав солей и щелочей. В работе обсуждается возможность создания высокоэффективного сенсора на базе однослойной бороуглеродной BC_5 нанотрубки, поверхностно–модифицированной функциональной аминной группой ($-NH_2$). Результаты квантово–химических исследований показали, что функциональная аминная группа присоединяется к бороуглеродной нанотрубке (БУНТ) типа (6, 0) на расстоянии 0,16 нм (при модификации как на поверхностный атом углерода, так и на атом бора), а к БУНТ типа (6, 6) — на расстоянии 0,16 нм при присоединении группы к атому углерода и 0,17 нм при присоединении к атому, что говорит о возникновении химической связи между исследуемыми БУНТ и аминной группой. Представлены результаты компьютерного моделирования взаимодействия между поверхностно–модифицированной BC_5 нанотрубкой и атомами щелочных металлов (литий, натрий, калий), подлежащими инициализации. Исследовано сенсорное взаимодействие модифицированной бороуглеродной наносистемы с атомами металлов, при котором производится идентификация выбранных атомов на определенном расстоянии. При взаимодействии с атомами щелочных металлов в комплексе « $BC_5 + NH_2$ » увеличивает число носителей, обусловленное переносом электронной плотности от атомов металла к модифицированной БУНТ. Результаты, излагаемые в данной статье, были получены в рамках модели молекулярного кластера путем квантово–химических расчетов с использованием расчетного метода DFT с обменно–корреляционным функционалом B3LYP (валентно–расщепленный базисный набор 6–31G). Было доказано, что модифицированная аминной группой бороуглеродная BC_5 нанотрубка показывает сенсорный отклик в отношении вышеуказанных атомов щелочных металлов и может использоваться в качестве элемента сенсорного устройства.

Ключевые слова: бороуглеродная нанотрубка, сенсорные свойства, функциональная группа, аминная группа, поверхностная модификация

Введение

В области материаловедения применительно к нано– и микроэлектронике наблюдается огромный интерес исследователей в отношении углеродных нанотрубок ввиду их уникальных свойств [1—7], что позволяет надеяться на их широкое практическое применение, например, в качестве добавки в полимеры, для использования в плоских панелях дисплеев, преобразователях энергии, хранения водорода, в качестве нанозондов, датчиков, суперконденсаторов и др. [8—13]. Одним из применений нанотрубок в на–

Запороцкова Ирина Владимировна^{1,§} — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>, e-mail: zaporotskova@volsu.ru; **Дрючков Евгений Сергеевич**¹ — аспирант, <https://orcid.org/0000-0002-8995-9773>, e-mail: dryuchkov@volsu.ru; **Борознина Наталья Павловна**¹ — доктор физ.–мат. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>, e-mail: boroznina.natalya@volsu.ru; **Кожитов Лев Васильевич**² — доктор техн. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, e-mail: kozitov@misic.ru; **Попкова Алёна Васильевна**³ — старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, e-mail: popkova-alena@rambler.ru

§ Автор для переписки

ноэлектронике может быть создание на их основе новых полупроводниковых гетероструктур. Неподдельным интересом пользуются наноструктуры, где атомы углерода заменены на иные элементы [14–16]. Особое внимание уделяется нанотрубкам, в которых поверхностные атомы углерода частично заменены атомами бора — бороуглеродным нанотрубкам (**БУНТ**) [17–19]. БУНТ были получены заменой атомов углерода на атомы бора в потоке тяжелого бесцветного газа трихлорида бора в первом десятилетии XXI в. [20]. Полученная таким образом наноструктура оказалась стабильным полупроводником. Кроме того, бороуглеродные нанотрубки превосходят углеродные своими сорбционными свойствами [21]. Данные исследования позволяют говорить о том, что подобные наноструктуры способны к их применению в качестве сверхминиатюрных устройств, а именно сенсорных датчиков.

В работах [22–23] проведены квантово-химические расчеты, нацеленные на исследование возможности создания сенсорных устройств на основе поверхностно-функционализированных группой — COOH бороуглеродных нанотрубок типа BC_3 (на один гексагон приходится 2 атома бора) и на основе углеродных нанотрубок, поверхностно-модифицированных функциональной аминной группой. Однако поиск новых вариантов модифицированных нанотрубных систем, которые могут быть использованы в качестве датчиков сенсорных устройств по-прежнему актуальны, так как позволяют расширить класс используемых материалов и определить наиболее эффективные из них по степени сенсорного отклика.

В представляемой работе проводится теоретическое исследование взаимодействия между поверхностно-модифицированной аминогруппой бороуглеродной BC_5 нанотрубкой и атомами щелочных металлов (литий, натрий, калий), подлежащими инициализации. Исследовано сенсорное взаимодействие модифицированной бороуглеродной наносистемы с атомами металлов, при котором производится идентификация выбранных атомов на определенном расстоянии. Для выполнения квантово-химических расчетов была использована модель молекулярного кластера и расчетный метод DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (валентно-расщепленный базисный набор 6–31G) [24].

Методы исследования

Метод функционала плотности DFT используется в сочетании с различными функционалами [24]. Из известных, большой популярностью среди исследователей пользуется гибридный функционал B3LYP. В его основе лежат три компонента обменного функционала: точный обменный оператор

Хартри—Фокка, функционалы Бекке и Слейтера. Корреляционная часть — сочетание функционала Ли—Янга—Парра (**LYP**) и Воско—Вилка—Нусара (**VWN**). Отличительной чертой такого подхода является то, что три обменных компонента принимаются с помощью весовых коэффициентов, выбранных на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход принимает на себя особенности полуэмпирического метода. Оказалось, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем у методологически “чистых” функционалов. По всей видимости, это следствие того, что обменная энергия носит не локальный характер, и любая попытка свести ее к локальным функционалам приводит к ошибкам. Обменный функционал Хартри—Фокка позволяет это учитывать.

Таким образом, в представленном теоретическом исследовании был использован функционал B3LYP в рамках теории функционала плотности. Для расчетов использован базисный набор 6–31G, который может быть эффективно применен для атомов от H до Zn. В данном наборе валентность атомных орбиталей определена внутренней и внешней частями, где первая более компактна, а вторая — более диффузна, соответственно. Аббревиатура 6–31G означает, что шесть гауссовских примитивных функций используются для того, чтобы описать орбитальную зону ядра, s- и p-орбитали разделены на компактную часть, составленную тремя гауссовскими функциями, и диффузную часть, которая представлена единственной гауссовской функцией [25].

Результаты и их обсуждение

Первоначальным этапом исследования является изучение возможности присоединения аминной функциональной группы (NH_2) к поверхности бороуглеродной нанотрубки типа BC_5 (на один гексагон приходится 1 атом бора и 5 атомов углерода). Для этого в рамках модели молекулярного кластера были рассмотрены два фрагмента (кластера) бороуглеродных нанотрубок. Один фрагмент имеет хиральность (6, 0), имеющую название *zig-zag*, и другой фрагмент с хиральностью (6, 6), называемой *armchair*. Границы построенного для исследования кластера замкнуты псевдоатомами водорода для снятия краевых эффектов.

Примерно посередине кластера были выбраны атомы C и B, на которые по очереди будет присоединяться аминная функциональная группа. Середина кластера была выбрана для того, чтобы исключить краевые эффекты при функционализации БУНТ. Само присоединение аминной группы к трубке происходило пошагово, а именно: с шагом, равным 0,01 нм, функциональная группа приближалась к атомам C или B, выбранным ранее, а затем фиксировалась.

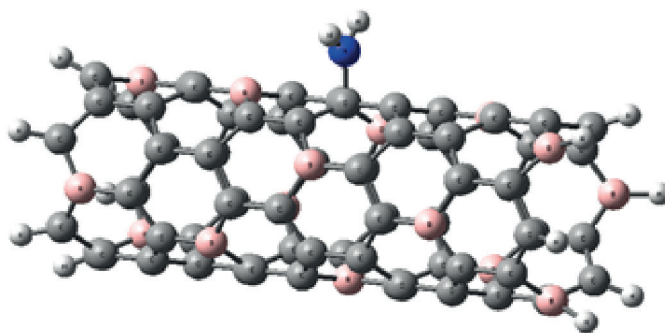


Рис. 1. Модель кластера бороуглеродной BC_5 нанотрубки (6, 0) с модификацией аминной группой, присоединенной к атому углерода поверхности трубки

Fig. 1. Boron–carbon BC_5 cluster model of nanotube (6, 0) modified with an amine group attached to the carbon atom of the tube surface

сировалась энергия, полученная на каждом шаге приближения. На рис. 1 показана модель кластера бороуглеродной BC_5 нанотрубки (6, 0) с модификацией аминной группой, присоединенной к атому углерода поверхности трубки. По данным, полученным в результате моделирования процесса поверхностной функционализации нанотрубки, были построены энергетические кривые взаимодействия (рис. 2), анализ которых показал, между нанотрубкой и функциональной группой устанавливается химическая связь, характеристики которой представлены в табл. 1.

Далее был изучен механизм взаимодействия лития, натрия, калия с атомами водорода аминной группы, модифицирующей поверхность однослойной BC_5 нанотрубки. Моделирование процесса выполнялось следующим образом: атом металла приближался к одному из атомов водорода группы с шагом 0,01 нм, на каждом шаге определялась энергия системы. На основании этих данных были построены энергетические кривые, анализируя которые мы смогли определить расстояния и энергии возникающих взаимодействий (табл. 2) и понять, что атомы и поверхностно-модифицированная

Таблица 1

Характеристики присоединения аминной функциональной группы к поверхностным атомам углерода и бора BC_5 нанотрубок типа (6, 0) и (6, 6)

[Attachment characteristics of the amine functional group to the surface carbon and boron atoms BC_5 nanotubes of types (6, 0) and (6, 6)]

Связь	r_{B3} , нм	E_{B3} , эВ
<i>(6, 0) нанотрубка</i>		
C—NH ₂	0,16	–0,493
B—NH ₂	0,16	–0,865
<i>(6, 6) нанотрубка</i>		
C—NH ₂	0,16	–0,957
B—NH ₂	0,17	–1,173

БУНТ взаимодействуют друг с другом посредством малых сил Ван-дер-Ваальса. При этом атомы металлов присоединяются к функциональной группе безбарьерно. Если бы между модифицированным

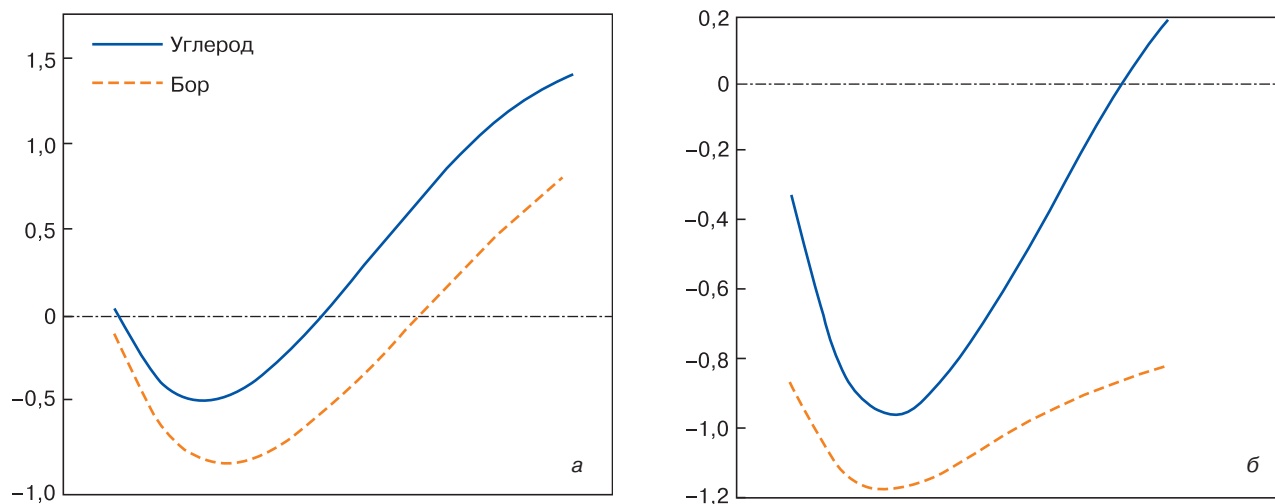


Рис. 2. Энергетические кривые взаимодействия аминной группы с БУНТ: а — (6, 0); б — (6, 6)

Fig. 2. Energy curves for the interaction of the amine group with BCNT: (a) (6, 0); (б) (6, 6)

Таблица 2

**Характеристики взаимодействия атомов щелочных металлов (Li, Na, K)
с модифицированной БУНТ**
[Characteristics of the interaction of alkali metal atoms (Li, Na, K) with modified BCNT]

Межатомная связь	$r_{вз}$, нм	$E_{вз}$, эВ	q	$r_{вз}$, нм	$E_{вз}$, эВ	q
	(6, 0) нанотрубка			(6, 6) нанотрубка		
Модификация на атом углерода						
Li—H	0,20	−0,773	0,235	0,17	−0,668	0,333
Na—H	0,19	−5,935	0,911	0,19	−5,083	0,922
K—H	0,24	−1,355	0,748	0,24	−0,624	0,913
Модификация на атом бора						
Li—H	0,30	−0,145	0,014	0,16	−0,997	0,33
Na—H	0,19	−5,131	0,915	0,20	−5,083	0,921
K—H	0,25	−0,645	0,771	0,24	−0,578	0,731

кластером и атомами щелочных металлов образовывалась химическая связь, это со временем привело бы к разрушению сенсорного датчика. Поскольку связь не образовывается, то полученная система пригодна к многократной работе. Анализ зарядового состояния системы показал, что при взаимодействии с атомами щелочных металлов в комплексе «BC₅ + NH₂» увеличивает число носителей, обусловленное переносом электронной плотности от атомов металла к модифицированной БУНТ.

В продолжение исследования было проведено моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы Li, K, Na, поверхностно-модифицированной аминной группой бороуглеродной BC₅ нанотрубкой и определена ее чувствительность по отношению к выбранным атомам. Процесс моделировался пошаговым движением атома металла параллельно оси нанотрубки вдоль ее поверхности по направлению к аминной группе. Моделировался вариант движения, когда на усредненном расстоянии взаимодействия атомов щелочных металлов (табл. 2) последние последовательно проходили мимо атомов Н. Проанализировав полученные результаты, удалось построить кривые потенциальной энергии, на каждой из которых присутствует минимум, означающий наибольший сенсорный отклик системы. Минимум удалось обнаружить, когда атомы, подлежащие инициализации, находились между атомами водорода аминной груп-

Таблица 3

**Характеристики сенсорного отклика полученных систем на
основе BC₅ типа (6, 0) и (6, 6) на присутствие атомов щелочных
металлов (Li, Na, K)**

[Sensory response characteristics of the resulting BC₅-based systems
of types (6, 0) and (6, 6) to the presence of alkali metal atoms (Li, Na, K)]

Атом металла	$r_{\text{в3}}, \text{нм}$	$E_{\text{в3}}, \text{эВ}$	$r_{\text{в3}}, \text{нм}$	$E_{\text{в3}}, \text{эВ}$
	(6, 0) нанотрубка		(6, 6) нанотрубка	
Модификация на атом углерода				
Li	0,32	−0,837	0,16	−0,887
Na	0,22	−6,012	0,22	−5,173
K	0,25	−1,398	0,26	−0,67
Модификация на атом бора				
Li	0,36	−0,219	0,22	−1,358
Na	0,19	−5,216	0,21	−5,080
K	0,26	−0,695	0,26	−0,665

пы. В табл. 3 приведены результаты сканирования для описанного пути.

Заключение

В результате исследования был изучен механизм взаимодействия аминогруппы с поверхностью бороуглеродной нанотрубки при модифицировании, производимом путем присоединения группы либо к атому углерода, либо к атому бора поверхности. В обоих случаях доказана возможность создания устойчивого комплекса «BC₅ + аминогруппа», который может быть использован в качестве датчика сенсорного устройства.

Исследована возможность взаимодействия атомов щелочных металлов, таких как калий, натрий, литий, с атомом водорода аминогруппы, модифицирующей поверхность бороуглеродных BC_5 нанотрубок с хиральностью (6, 0) и (6, 6). Процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей вышеперечисленные атомы, созданной сенсорной системой на основе бороуглеродной BC_5 нанотрубки, поверхностно-модифицированной аминогруппой, показал, что система обеспечивает возникновение сенсорного отклика на присутствие лития, натрия или калия. Полученный сенсорный датчик возможно использовать многократно, без последствий разрушения.

Библиографический список

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. London: Academic Press, Inc., 1996. 965 p.
2. Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1998. 262 p.
3. Запорожкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: ВолГУ, 2009. 490 с.
4. Mohamed A. E.-M. A., Mohamed M. A. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. In: Carbon Nanomaterials for Agri-food and Environmental Applications. Elsevier Inc., 2019. P. 21—32. DOI: 10.1016/B978-0-12-819786-8.00002-5
5. Arunkumar T., Karthikeyan R., Ram Subramani R., Viswanathan K., Anish M. Synthesis and characterisation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) // International Journal of Ambient Energy. 2020. V. 41, N 4. P. 452—456. DOI: 10.1080/01430750.2018.1472657
6. Tomilin O. B., Rodionova E. V., Rodin E. A., Poroshina M. D., Frolov A. S. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28, N 2. P. 123—128. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1680978
7. Savin A. V., Savina O. I. An effect of chemical modification of surface of carbon nanotubes on their thermal conductivity // Physics of the Solid State. 2019. V. 61, N 2. P. 279—284. DOI: 10.1134/S1063783419020252
8. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 464 p.
9. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 488 с.
10. Wojtkiewicz J., Brzostowski B., Pilch M. Electronic and optical properties of carbon nanotubes directed to their applications in solar cells // PRAM 2019: Parallel Processing and Applied Mathematics. Poland, 2020. P. 341—349. DOI: 10.1007/978-3-030-43222-5_30
11. Suhito I. R., Koo K.-M., Kim T. H. Recent advances in electrochemical sensors for the detection of biomolecules and whole cells // Biomedicines. 2021. V. 9, N 1. P. 1—20. DOI: 10.3390/biomedicines9010015
12. Park S. H., Bai S.-J., Song, Y. S. Improved performance of carbon nanotubes embedded photomicrobial solar cell // Nanotechnology. 2020. V. 31, N 11. P. 115401. DOI: 10.1088/1361-6528/ab5b2a
13. Liu H., Li Y. Modified carbon nanotubes for hydrogen storage at moderate pressure and room temperature // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28, N 8. P. 663—670. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1738396
14. Manut A., Zoofakar A. S., Mamat M. H., Ab Ghani N. S., Zolkapli M. Characterization of titanium dioxide (TiO_2) nanotubes for resistive-type humidity sensor // IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings (ICSE). Vietnam, 2020. P. 104—107. DOI: 10.1109/ICSE49846.2020.9166854
15. Aydın M. T. A., Hoşgün H. L. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes // Journal of the Australian Ceramic Society. 2020. V. 56, N 2. P. 645—651. DOI: 10.1007/s41779-019-00382-y
16. Hussain R. A., Hussain I. Metal telluride nanotubes: Synthesis, and applications // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 256. P. 123691. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123691
17. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J. H., Kim Y. A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes // Nanoscale. 2018. V. 10, N 26. P. 12723—12733. DOI: 10.1039/c8nr02323a
18. Liu Y., Khavrus V., Lehmann T., Yang H.-L., Stepien L., Greifzu M., Oswald S., Gemming T., Bezugly V., Cuniberti G. Boron-doped single-walled carbon nanotubes with enhanced thermoelectric power factor for flexible thermoelectric devices // ACS Applied Energy Materials. 2020. V. 3, N 3. P. 2556—2564. DOI: 10.1021/acsam.9b02243
19. Fakhrabadi M. M. S., Allahverdizadeh A., Norouzfard V., Dadashzadeh B. Effects of boron doping on mechanical properties and thermal conductivities of carbon nanotubes // Solid State Communications. 2012. V. 152, N 21. P. 1973—1979. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.08.003
20. Rubio A. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes // Physics Review Series B. Condensed Matter. 2004. V. 69. P. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403
21. Debnarayan J., Sun C.-L., Chen L.-C., Chen K.-H. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes // Progress in Materials Science. 2013. V. 58. P. 565. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003
22. Boroznina N. P., Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V. On the practicability of sensors based on surface carboxylated boron-carbon nanotubes // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64, N 1. P. 74—78. DOI: 10.1134/S0036023619010029
23. Boroznina N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Dryuchkov E. S. Sensors based on amino group surface-modified CNTs // Chemosensors. 2019. V. 7, N 1. P. 11. DOI: 10.3390/CHEMOSENS7010011
24. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 294 p.
25. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. J. 6-31G* basis set for third-row atoms // Journal of Computational Chemistry. 2001. V. 22, N 9. P. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058

Статья поступила в редакцию 27 января 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2020, vol. 23, no. 4, pp. 253—259.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-4-253-259

Surface-modified boroncarbon BC₅ nanotube with amine group as a sensor device element: theoretical research

I. V. Zaporotskova^{1,§}, E. S. Dryuchkov¹, N. P. Boroznina¹, L. V. Kozhitov², A. V. Popkova³

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

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

³ *LUCH Research and Production Association,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, Moscow Region 142103, Russia*

Abstract. The modification of boron–carbon nanotubes by functional groups is relevant in connection with the intensive development of the nano–industry, in particular, nano– and microelectronics. The thus modified nanotube can be used as an element of a sensor device for detecting micro amounts of various substances, for example metals included in salts and alkalis. The possibility of creating a highly effective sensor based on a single–layer boron–carbon BC₅ nanotube with a surface modified functional amine group (–NH₂) is being discussed in this paper. Results of quantum–chemical studies showed that the functional amine group connecting to the boron–carbon nanotube (BCNT) type (6, 0) at a distance of 0.16 nm (when modified to both a surface carbon atom and a boron atom), and to BCNT type (6, 6) — at a distance of 0.16 nm when the group connecting to the carbon atom and 0.17 nm when connecting to the boron atom, which indicates the emergence of a chemical bond between the investigated BCNT and the amine group. The results of computer simulation of interaction between surface–modified BC₅ nanotube and alkali metal atoms (lithium, sodium, potassium) to be initialized are presented. The sensory interaction of the modified boron–carbon nanosystem with metal atoms is investigated, at which the selected atoms are identified at a certain distance. When reacting with alkali metal atoms in the BC₅ + NH₂ complex, it increases the number of carriers due to the transfer of electron density from metal atoms to modified BCNT. The results presented in this paper were obtained within the molecular cluster model by quantum–chemical calculations using the calculating DFT method with exchange–correlation functionality B3LYP (valence–split basis set 6–31G). It has been shown that the amine group modified boron–carbon BC₅ nanotube shows a sensory response to the above alkali metal atoms and can be used as an element of the sensor device.

Keywords: boron–carbon nanotube, sensor properties, functional group, amino group, surface modification

References

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. London: Academic Press, Inc., 1996, 965 p.
2. Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. *Physical properties of carbon*. London: Imperial College Press, 1998, 262 p.
3. Zaporotskova I. V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnyye svoystva* [Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures based on them: structure and electronic properties]. Volgograd: VolSU, 2009, 490 p. (In Russ.)
4. Mohamed A. E.–M. A., Mohamed M. A. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. In: *Carbon Nanomaterials for Agri–food and Environmental Applications*. Elsevier Inc., 2019, pp. 21—32. DOI: 10.1016/B978-0-12-819786-8.00002-5
5. Arunkumar T., Karthikeyan R., Ram Subramani R., Viswanathan K., Anish M. Synthesis and characterisation of

multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *International Journal of Ambient Energy*, 2020, vol. 41, no. 4, pp. 452—456. DOI: 10.1080/01430750.2018.1472657

6. Tomilin O. B., Rodionova E. V., Rodin E. A., Poroshina M. D., Frolov A. S. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 123—128. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1680978

7. Savin A. V., Savina O. I. An effect of chemical modification of surface of carbon nanotubes on their thermal conductivity. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 2, pp. 279—284. DOI: 10.1134/S1063783419020252

8. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. Berlin: Springer–Verlag, 2000, 464 p.

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

10. Wojtkiewicz J., Brzostowski B., Pilch M. Electronic and optical properties of carbon nanotubes directed to their applications in solar cells. *PRAM 2019: Parallel Processing and Applied Mathematics*. Poland, 2020, pp. 341—349. DOI: 10.1007/978-3-030-43222-5_30

11. Suhito I. R., Koo K.–M., Kim T. H. Recent advances in electrochemical sensors for the detection of biomolecules and whole cells. *Biomedicines*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 1—20. DOI: 10.3390/biomedicines9010015

12. Park S. H., Bai S.–J., Song Y. S. Improved performance of carbon nanotubes embedded photomicrobial solar cell. *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, no. 11, p. 115401. DOI: 10.1088/1361-6528/ab5b2a

13. Liu H., Li Y. Modified carbon nanotubes for hydrogen storage at moderate pressure and room temperature. *Fullerenes Nano-*

Information about authors:

Irina V. Zaporotskova^{1,§} — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies, <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>, e-mail: zaporotskova@volsu.ru; **Evgeniy S. Dryuchkov**¹ — Postgraduate Student, <https://orcid.org/0000-0002-8995-9773>, e-mail: dryuchkov@volsu.ru; **Nataliya P. Boroznina**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, <https://orcid.org/0000-0003-0813-6888>, e-mail: boroznina.natalya@volsu.ru; **Lev V. Kozhitov**² — Dr. Sci. (Eng.), Professor, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, e-mail: kozhitov@misys.ru; **Alena V. Popkova**³ — Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, e-mail: popkova-alena@rambler.ru

§ Corresponding author

tubes and Carbon Nanostructures, 2020, vol. 28, no. 8, pp. 663—670. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1738396

14. Manut A., Zoofakar A. S., Mamat M. H., Ab Ghani N. S., Zolkapli M. Characterization of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes for resistive-type humidity sensor. *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings (ICSE)*, Vietnam, 2020, pp. 104—107. DOI: 10.1109/ICSE49846.2020.9166854

15. Aydın M. T. A., Hoşgün H. L. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 645—651. DOI: 10.1007/s41779-019-00382-y

16. Hussain R. A., Hussain I. Metal telluride nanotubes: Synthesis, and applications. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 256, p. 123691. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123691

17. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J. H., Kim Y. A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 26, pp. 12723—12733. DOI: 10.1039/c8nr02323a

18. Liu Y., Khavrus V., Lehmann T., Yang H.-L., Stepien L., Greifzu M., Oswald S., Gemming T., Bezugly V., Cuniberti G. Boron-doped single-walled carbon nanotubes with enhanced thermoelectric power factor for flexible thermoelectric devices. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, vol. 3, no. 3, pp. 2556—2564. DOI: 10.1021/acsaem.9b02243

19. Fakhrabadi M. M. S., Allahverdizadeh A., Norouzifard V., Dadashzadeh B. Effects of boron doping on mechanical properties

and thermal conductivities of carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, no. 21, pp. 1973—1979. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.08.003

20. Rubio A. Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. *Physics Review Series B. Condensed Matter*, 2004, vol. 69, p. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403

21. Debbarayan J., Sun C.-L., Chen L.-C., Chen K.-H. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, p. 565. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003

22. Boroznina N. P., Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V. On the practicability of sensors based on surface carboxylated boron-carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 74—78. DOI: 10.1134/S0036023619010029

23. Boroznina N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Dryuchkov E. S. Sensors based on amino group surface-modified CNTs. *Chemosensors*, 2019, vol. 7, no. 1, p. 11. DOI: 10.3390/CHEMOSENSORS7010011

24. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, 294 p.

25. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. J. 6-31G* basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, vol. 22, no. 9, pp. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058

Received January 27, 2021

* * *