

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 64—91.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-64-91

УДК 621:544.72;546.27

Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения

© 2022 г. С. В. Борознин✉

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

✉ Автор для переписки: boroznin@volsu.ru

Аннотация. Введение атомов замещения в углеродные нанотрубки — это эффективный способом контроля их физико–химических свойств, позволяющий расширять возможности их практического применения. Одним из наиболее привлекательных материалов для модифицирования углеродных нанотрубок является бор. Однако до настоящего времени не проведено систематизации результатов исследований, связанных с влиянием примесных атомов бора на свойства углеродных нанотрубок, что ослабляет возможность промышленного использования этого наноматериала. В работе рассмотрены наиболее эффективные (из предложенных на сегодня) способы получения углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, проанализированы физико–химические свойства полученных наноматериалов. Кроме того, на основании теоретических и реальных экспериментов дан прогноз возможных областей их применения. Как показал сравнительный анализ разработанных технологий, наиболее эффективным методом является каталитическое осаждение паров из газовой фазы. Также рассмотрены механические, электронные и химические свойства бороуглеродных нанотрубок. Для более полного освещения вопроса о зависимости физико–химических свойств углеродных нанотрубок от концентрации борных примесей проведен модельный эксперимент с применением инструментария квантовой химии, показавший, что между шириной запрещенной зоны и количеством примесных атомов бора присутствует прямая зависимость. Представлены основные направления практического использования боросодержащих углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, проводящие свойства, адсорбция, получение нанотрубок

Для цитирования: Борознин С.В. Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 64—91. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-64-91>

Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications

S. V. Boroznin✉

Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russia

✉ Corresponding author: boroznin@volsu.ru

Abstract. Introduction of substitution atoms into carbon nanotubes is an efficient tool of controlling their physicochemical properties which allows one to expand their practical applications. Boron is one of the most promising materials used for the modification of carbon nanotubes. However until now there has been no systematization of research data on the effect of boron impurity atoms on the properties of carbon nanotubes, and this limits potential industrial applications of this nanomaterial. In this work the most efficient currently existing methods of synthesizing carbon nanotubes containing boron impurity atoms have been discussed and the physicochemical properties of the obtained nanomaterials have been analyzed. Furthermore predictions as to their potential application domains have been made on the basis of available theoretical and experimental results. Comparison of the developed technologies has shown that the most efficient synthesis method is the catalytic vapor phase deposition. The mechanical, electronic and chemical properties of boron–carbon nanotubes have also been reviewed. For a more comprehensive analysis of the dependence of the physicochemical properties of carbon nanotubes on the concentration of boron impurity a model experiment has been carried out involving quantum mechanics instruments which has shown a direct correlation between the band gap of the material and the number of boron impurity atoms. The main practical application trends of boron–containing carbon nanotubes have been outlined.

Keywords: carbon nanotubes, boron–containing nanotubes, structural modification, conductive properties, adsorption, nanotube synthesis

For citation: Boroznin S.V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 64–91. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-64-91>

Введение

Наноструктуры на основе углерода уже несколько десятилетий – одни из самых востребованных материалов нанотехнологий. Благодаря своим уникальным свойствам они нашли применение в различных областях промышленности, науки и техники. Однако до сих пор одним из ключевых вопросов остается получение стабильных наноструктур с заданными свойствами. К наиболее простым способам контроля свойств этих материалов относится функционализация углеродных нанотрубок (УНТ), т.е. модифицирование sp^2 -гибридизированных нанотрубок с помощью реакций замещения схожими гетероатомами или функциональными группами [1–3]. Этот метод позволяет управлять химическими свойствами нанотрубок, а также эффективно изменять их способ-

ности и характеристики, расширяя возможность их применения [1–3]. В качестве легирующих веществ в литературе рассматривались Li, B, N, S, P, K и другие элементы. В работе [4] К. Крюкель детально изучил возможность легирования УНТ калием и электронно–энергетическую структуру полученного наноматериала. В ряде работ описана возможность легирования нанотрубок серой и фосфором [5–7]. Х. Тавакол установил [8], что применение сульфидированных УНТ может предотвращать процессы оксидирования. Свои исследования ученые подтверждают также данными модельного эксперимента, проведенного с применением теории функционала плотности, Монте–Карло и т. д. [9]. В работе [9] К. Саадат исследовал взаимодействие чистых углеродных и сульфидированных нанотрубок с метанолом, метантиолом, водой и дигидросульфидом.

Несмотря на большой объем исследований по взаимодействию УНТ с различными материалами, бор (В) и азот (N) остаются наиболее подходящими веществами для проведения реакций замещения. Для этого имеется ряд предпосылок, таких как окислительно-восстановительные свойства гетероатомов, обеспечивающие возможность простого протекания процесса встраивания их в решетку нанотрубок [10]. При выборе легирующего материала также стоит обращать внимание на безопасность получаемого материала и его стабильность с сохранением основных пространственных характеристик нанобъекта. Свойства УНТ, легированных азотом, с точки зрения особенностей их применения были изучены ранее, и результаты исследования представлены в работе [1]. Эти исследования позволили найти нанотрубкам успешное применение в различных отраслях, например, в качестве адсорбентов водорода [11]. Ниже рассмотрены наиболее эффективные из предложенных к настоящему времени способов получения УНТ, содержащих примесные атомы бора. Дан анализ физико-химических свойств полученных наноматериалов и прогноз возможных областей их применения на основании результатов теоретических и реальных экспериментов.

Научные предпосылки модифицирования бором чистых углеродных нанотрубок

С точки зрения электронного строения атомы бора и азота имеют между собой много схожих черт. Реакция насыщения чистых УНТ атомами бора дает возможность менять свойства полупроводниковых нанотрубок в сторону металлизации путем смещения уровня Ферми в валентную зону [10]. Появление атомов бора в структуре стенок УНТ приводит к возникновению зарядовой неоднородности на поверхности и, как следствие, улучшению сорбционных свойств УНТ [12]. Это открывает широкие возможности для потенциального применения легированных бором УНТ в качестве катализаторов [13], адсорбентов газовых атомов [14], базиса для создания композитных наноматериалов [15] и т. д. Первое упоминание об экспериментальном получении легированных бором УНТ встречается в работе Д. Кэррола [16], в которой описано получение бороуглеродных нанотрубок электродуговым методом, а в качестве анода применялся материал, насыщенный нитридом бора. Позже появились работы, в которых рассмотрено получение УНТ, насыщенных атомами бора, методом дугового разряда, лазерной абляции, реакций замещения [17] и химическим осаждением паров (*Chemical Vapor Deposition* — CVD) [14]. В работах [18, 19] сообщается, что осаждение из паровой фазы

является наиболее универсальным и экономически эффективным методом.

На рис. 1 показано хронологическое развитие бороуглеродных нанотрубок до настоящего времени, начиная с открытия УНТ в 1991 г. Из диаграммы видно, что бороуглеродные нанотрубки нашли свое применение в самых различных областях науки и техники. Начало изучению данного вопроса положила работа С. Пэнга [20], посвященная исследованию сенсорных устройств на основе модифицированных УНТ для определения их восприимчивости и чувствительности в отношении молекул угарного газа и воды в рамках модельных экспериментов. Факт влияния подтверждался уменьшением ширины запрещенной зоны для легированных бором УНТ при взаимодействии с водой и угарным газом. Таким образом, модельный эксперимент показал, что боросодержащие нанотрубки могут вступать в реакцию с теми молекулами, для которых ранее не был подтвержден факт образования связей с чистыми УНТ. Чувствительность моделируемого устройства может регулироваться концентрацией гетероатомов в нанотрубке. Проведение данного исследования повлекло за собой целый ряд работ [4, 21—26], посвященных изучению различных свойств УНТ, содержащих различные концентрации примесных атомов бора. В недавней работе М. Рамадосса [27] сообщалось о Ni/Ni₃Fe, встроенных в бороуглеродные нанотрубки для использования последних в качестве катализаторов при проведении реакций восстановления чистого кислорода из различных веществ. Создание каркаса Ni/Ni₃Fe и бороуглеродных нанотрубок облегчает перенос ионов/электронов и высвобождение пузырьков кислорода, что помогает улучшить активность изучаемой реакции. В работе [13] П. Ай с коллегами сообщил об увеличении селективности гидрирования диметилноксала до этанола с использованием катализатора Си на основе бороуглеродных нанотрубок. Это связано с высокой дисперсностью меди, улучшенным взаимодействием частиц меди с носителем УНТ и подходящей кислотностью поверхности. Недавно Х. Мурамацу представил работу [28], в которой описано применение многослойных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, для использования в наноэлектронике благодаря их уникальным электронным свойствам. В рамках исследования проводили выборочное насыщение наружных трубок. Было обнаружено, что это приводит к повышению электрической и тепловой проводимости многослойных бороуглеродных нанотрубок. В работе П. Вэя [21] была рассмотрена эффективность бор- и азотсодержащих УНТ для реакций восстановления кислорода и применения в аккумуляторной промышленности. Все приведенные выше работы показывают, что на бороуглеродные нанотрубки возлагаются большие надежды

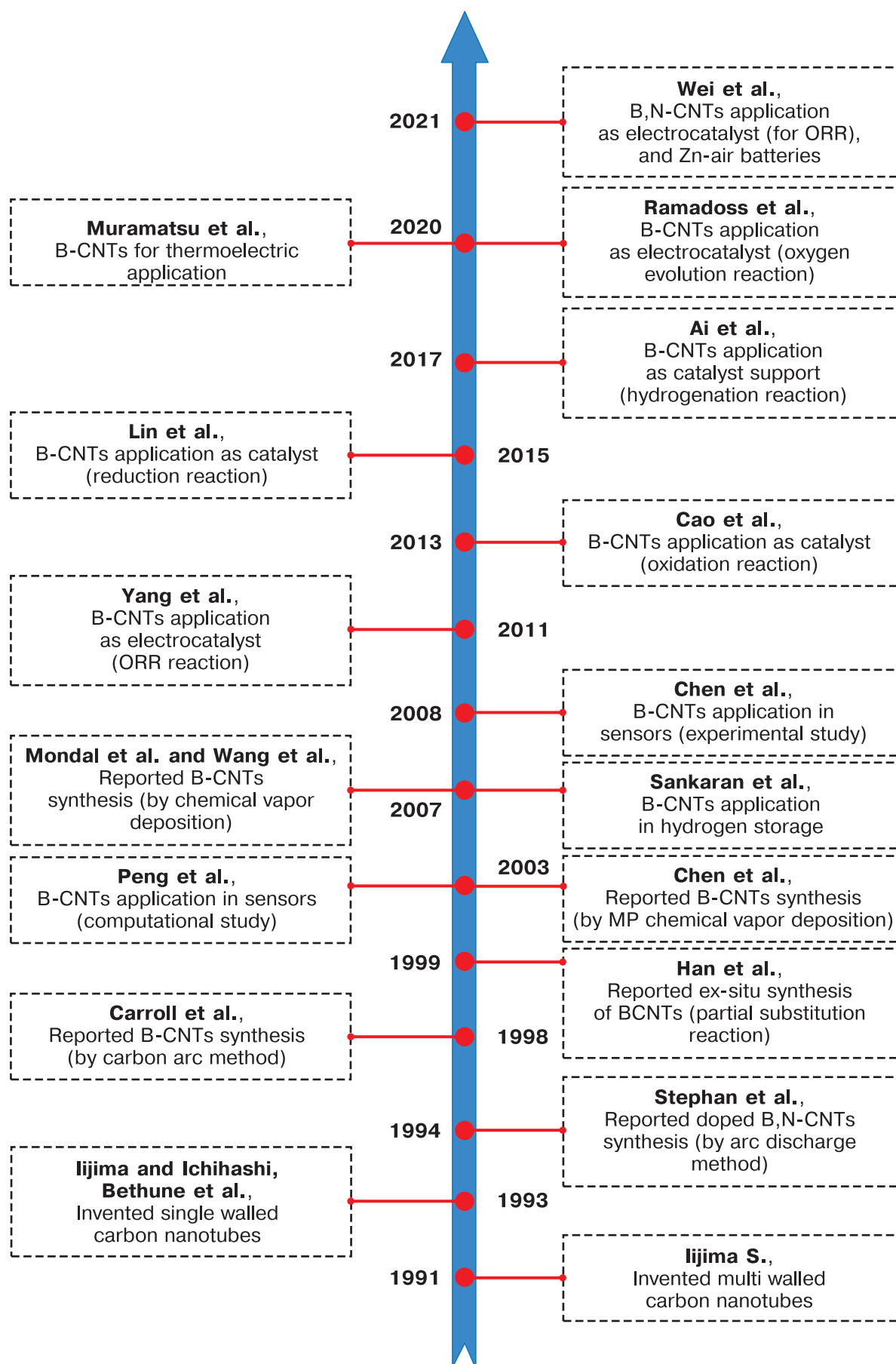


Рис. 1. Работы, посвященные бороуглеродным нанотрубкам [10]

Fig. 1. Works dealing with boron-carbon nanotubes [10]

в силу их особых физико-химических свойств, позволяющих им претендовать на роль одного из перспективных материалов нанотехнологий. Несмотря на большой интерес исследователей к этому классу материалов, в периодической литературе до настоящего времени не представлено подробного обзора рассматриваемых материалов и не проведена попытка систематизации статей, посвященных исследованию и изучению его свойств. Исходя из этого, ниже приведены обобщенные данные по методам получения бороуглеродных нанотрубок, исследованию их свойств и прогнозированию на основании проведенных исследований перспектив их применения. Для проведения такой обзорной работы были проанализированы основные статьи о бороуглеродных нанотрубках за последние годы. Помимо обзора мировых исследований по данному вопросу, проанализированы работы отечественных ученых, занимающихся данными вопросами.

Методы получения бороуглеродных нанотрубок

Электродуговой метод. С помощью этого метода впервые были получены и чистые УНТ [29], и нанотрубки, содержащие примесные атомы бора [16]. Суть метода состоит в возникновении тлеющего дугового разряда между катодом и анодом на протяжении заданного времени в атмосфере инертного газа. В работе [30] научной группой под руководством О. Стефана предложен синтез первых насыщенных бором УНТ с использованием модифицированного электродугового метода. Для получения нанотрубок в качестве анода использовали кювету, внутрь которой помещали смесь порошков бора и графита. Электрический ток пропускали через модифицированный анод и катод в атмосфере азота при 25 В и 100 А. В результате проведенного разряда были получены частицы графена, легированные бором, бороуглеродные нанотрубки и нанонити с содержанием атомов бора <2 % (ат.).

В работе Д. Кэррола [16] бороуглеродные нанотрубки получили методом углеродной дуги с содержанием бора (1—5 % (ат.)) и азота <1 % (ат.). В качестве анода использовали BC_4N , в качестве катода — графитовый электрод. Электрический ток пропускали через дуговую камеру в атмосфере гелия (давление в системе поддерживалось в интервале от 500 до 650 торр). Как следует из приведенных выше кратких описаний методик создания бороуглеродных нанотрубок, основным этапом является добавление бора в материал анода для получения борных примесей в наноструктурах. После этого в присутствии инертного газа (как правило, гелия или аргона) между анодом и катодом возникает дуговой заряд. В работе Б. Ванга [31] описано получение однослойных УНТ, легированных бором и

азотом, с использованием в качестве анода аморфного сплава CoNiB в атмосфере инертных газов.

Лазерная абляция основана на воздействии высокоэнергетическим лазером на графитовый стержень для испарения с его поверхности за счет высоких температур частиц углерода и последующего формирования из них УНТ [32]. П. Гай предложил получение УНТ, содержащих примесные атомы бора, с помощью лазерной абляции мишени, состоящей из углерода с примесями Co/Ni/B [33]. Были получены концентрации примесных атомов бора от 1,5 до 10 % (ат.), различающиеся строением наноструктур. Исследовательской группой под руководством Дж. Блакберна [34] было исследовано испарение графитового стержня, содержащего примеси В и NiB в атмосфере инертных газов. С помощью спектроскопических исследований было установлено, что концентрация примесных атомов бора составила 1,8 % (ат.).

Реакции замещения основана на взаимодействии чистых УНТ с различными прекурсорами (такими как B_2O_3 или H_3BO_3) в атмосфере инертных газов (как правило, гелия или аргона). Обычно эта реакция проводится при высоких температурах (1000—2000 °С) в течение определенного времени (от 30 мин до 4 ч). Описанию таких реакций для получения боросодержащих нанотрубок посвящен ряд работ [17, 35—38]. В частности, в работе К. Фуджисавы [36] исследовано влияние реакции замещения на проводящие свойства УНТ. Научная группа под руководством Ю. Линя [35] получила УНТ, содержащие замещающие атомы бора, путем отжига в присутствии борной кислоты в качестве прекурсора для исследования возможности применения катализатора на основе боросодержащих УНТ для уменьшения концентрации нитроаренов.

Группой исследователей под руководством В. Чианга [37] предложен модифицированный метод проведения реакции замещения, включающий двухэтапный механизм: сначала процесс роста нанотрубок, затем реакция замещения. На рис. 2 приведены основные стадии такого процесса, за подробным описанием которого лучше обратиться к первоисточнику [37]. Полученные в ходе подобного эксперимента нанотрубки с примесными атомами бора отличало от всех проводимых ранее экспериментов то, что в них появилась возможность контролировать распределение атомов бора в нанотрубке за счет температуры и времени проведения реакции. Аналогичные успешные эксперименты описаны в работах Ю. Лью [38] и М. Йеха [17].

Метод химического осаждения из газовой фазы является одним из самых распространенных для получения большого массива УНТ при достаточно низкой стоимости проведения [18, 19]. Он заключается во введении прекурсоров в реакционную камеру при заданной температуре. Суть

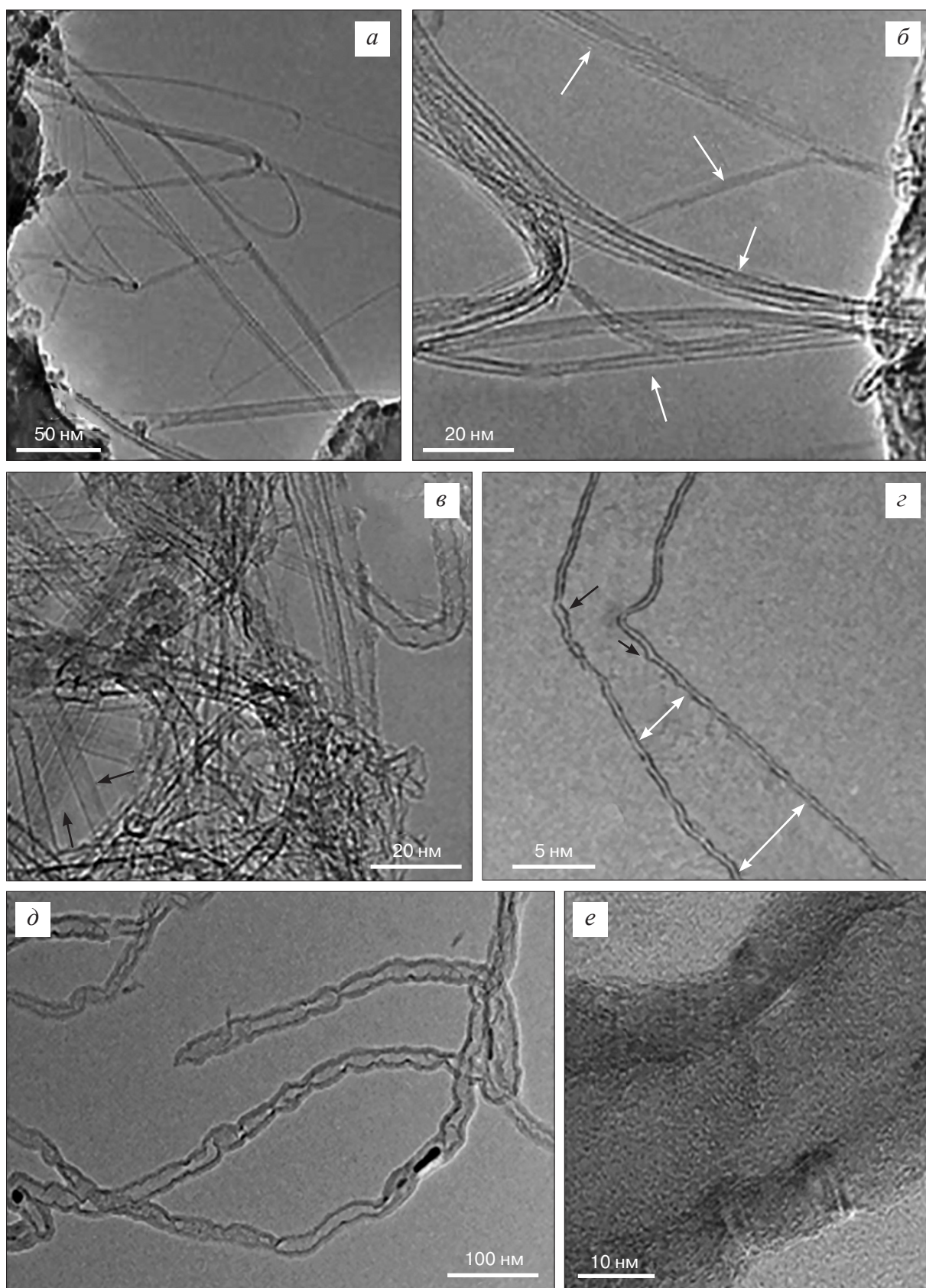


Рис. 2. ПЭМ-изображения одно- (а, б), двух- (в, г) и многослойных (д, е) боросодержащих нанотрубок, полученных различными методами:

а–г — разложением бората триизопропила; д, е — с использованием этанола и бората триэтила.

Технология получения нанотрубок, показанных на рисунках (а, б) описана в работе [39]; в и г — в [40]; д и е — в [14]

Fig. 2. TEM images of (a and б) single-, (в and г) two- and (д and е) multi-walled boron-containing nanotubes synthesized using different methods: а–г: triisopropyl borate decomposition; д and е: with ethanol and triethyl borate. The technology of the nanotubes shown in Figs. (а and б) is described in [39]; (в and г) in [40]; (д and е) in [14]

метода состоит в разложении исходных веществ на отдельные молекулы или составляющие. Поэтому основное требование к данному методу для создания высококачественных УНТ является размер основных частиц, участвующих в реакции [19]. В случае боросодержащих нанотрубок введение атомов бора может осуществляться за счет подбора катализатора или прекурсоров.

Описанию процесса получения боросодержащих нанотрубок с применением данного метода посвящен ряд работ [12, 14, 39, 41—44]. Так, П. Айала использовал метод осаждения паров из газовой фазы под воздействием высоких температур в атмосфере вакуума для получения бороуглеродных нанотрубок [39]. Прекурсор $C_9H_{21}BO_3$ с молекулярным водородом подавался через горизонтальный реактор для получения боросодержащих нанотрубок. В печи находились стальные частицы, покрытые оксидом магния, при температуре реакции 790—890 °С. Диаметр полученных нанотрубок составлял от 0,9 до 1,5 нм.

Одной из главных задач при получении рассматриваемым методом УНТ, содержащих примесные атомы бора, стоит назвать подбор правильного катализатора. Следующим ключевым моментом является равномерное его нанесение на подложку для формирования массива однородных бороуглеродных нанотрубок. Кроме того, исключение эффекта воздействия катализатора на конечный продукт также является важной проблемой, влияющей на конечный результат [18]. Напротив, химическое осаждение из паровой фазы с плавающим катализатором (*Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition* — **FCCVD**) предполагает одновременное введение углерода и частиц катализатора, что исключает возможность их дезактивации. Как правило, для получения нанотрубок по механизму химического осаждения с плавающим катализатором используют металлические соединения. После термического разложения металлических соединений их пересыщенные пары конденсируются с образованием металлических наночастиц в паровой фазе [18]. Кроме того, при использовании данной технологии не требуется подложка, что снижает затраты на изготовление и последующую обработку. Следовательно, можно считать, что FCCVD является наиболее предпочтительным методом для получения большого массива наночастиц [18, 19]. Научная группа под руководством Г. Керу исследовала возможность синтеза УНТ с примесными атомами бора методом FCCVD, используя толуол в качестве источника С, ферроцен в качестве катализатора, трифенилборан в качестве источника С и В [12]. В работе Н. Церкезоса [41] сообщается о получении боросодержащих нанотрубок на подложке Si/SiO₂ с термическим разложением этилового спирта и борной кислоты в присутствии ферроцена в ка-

честве катализатора методом пиролиза распылением. Авторы использовали пленки, состоящие из нанотрубок, в качестве электродов для анализа дофамина, мочевой кислоты и аскорбиновой кислоты. Работа научной группы К. Престона [42] описывает синтез многослойных легированных бором УНТ, для реализации которого применяли метод CVD с впрыскиванием раствора. В этом случае в качестве источника С использовался спирт, в качестве прекурсора В — газообразный диборан, с использованием катализатора на основе смеси кобальта, молибдена и оксида магния.

К. Томита [43] предложил различные методы синтеза УНТ методом каталитического осаждения паров с использованием бориды никеля (NiB) в качестве катализатора. Разработанный катализатор состоял из слоя олова толщиной 10 нм, слоя Ni толщиной 5 нм на подложке SiO₂/Si. Этанол и Ar подавали в реактор при 700, 800 или 900 °С для образования УНТ с примесными атомами бора. А. Шарма предложил кинетическую модель синтеза УНТ в неподвижном слое при различных температурах реакции, парциальных давлениях, скоростях потока реагентов, концентрациях катализатора и т. д. [44]. Авторы использовали ацетилен, борную кислоту и ферроцен/MgO в качестве источника углерода, бора и катализатора соответственно. В 2019 г. научная группа под руководством С. Саванта изучила изотерму адсорбции, а также кинетику адсорбции водорода [14]. Используемые в рассматриваемом эксперименте боросодержащие нанотрубки были синтезированы методом CVD с использованием этанола, ферроцена и триэтилбората в качестве источников углерода, катализатора и бора соответственно.

В табл. 1 проанализированы различные характеристики методов получения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора и проведена оценка каждого метода по данному критерию.

Свойства углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора

В случае углеродных нанотрубок при появлении примесных атомов, образуются гетероструктура на ее поверхности [45]. Вводимые примеси, таким образом, определяют основной набор новых свойств, появляющийся у исследуемых наноматериалов. Следовательно, атомы замещения следует подбирать таким образом, чтобы они оказывали определенные эффекты благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам и не нарушали геометрию системы из-за своих размеров [10]. Сопоставление основных характеристик атомов бора и углерода приведено в табл. 2.

Как следует из табл. 2, бор является ближайшим соседом углерода по периодической таблице

Таблица 1

Сравнение основных методов получения боросодержащих нанотрубок
 Comparison between methods of synthesizing boron-containing nanotubes

Характеристика	Электродуговой метод	Лазерная абляция	Реакция замещения	FCCVD
Количество получаемых нанотрубок	Малое	Малое	Большое	Большое
Качество получаемых нанотрубок	Высокое	Высокое	Высокое	Высокое
Возможность постоянного производства	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл/возможно и непрерывное производство
Стоимость метода	Высокая	Высокая	Средняя	Низкая
Необходимость наличия специального оборудования	Требуется модифицирование известных технологий	Требуется подбор особых мишеней	Требуется подбор условий реакции	Возможно создать реактор для получения юольшого количества нанотрубок без дополнительных изменений

Таблица 2

Физико-химические характеристики атомов бора и углерода
 Physicochemical properties of boron and carbon atoms

Элемент	Номер в таблице Менделеева	Электронное строение	Число валентных электронов	Атомный радиус, нм	Электроотрицательность
В	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	180	2,04
С	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	170	2,55

элементов. Исходя из числа валентных электронов и значений электроотрицательности, можно сделать о том, что для связи между В и С атомами будет незначительно отличаться от длины С—С связи в углеродных нанотрубках.

Физические свойства. Электронные свойства боросодержащих нанотрубок. Введение примесных атомов бора приводит к изменению физических, химических, механических и электрических свойств нанотрубок. Как обсуждалось в предыдущем разделе, введение бора порождает возникновение неоднородного распределения электронной плотности в углеродных нанотрубках, приводящей к повышению реакционной способности [12, 39]. Беспримесные нанотрубки могут проявлять полупроводниковые или металлические свойства в зависимости от их радиуса и хиральности. Добавление В в структуру нанотрубок обеспечивает широкий диапазон изменений электрических свойств при изменении содержания примесных атомов. В ключевой для понимания свойств бороуглеродных нанотрубок работе А. Рубио [46] подробно изучена их зонная структура. В объемных полупроводниках легирующие элементы использовались на уровнях примесей, что приводило к образованию акцепторного состояния в запрещенной зоне при низкой энергии выше валентной зоны. Таким об-

разом, можно сказать, что чем выше количество легирования, тем выше сдвиг уровня Ферми. При превышении определенной концентрации бора уровни примеси гибридизуются с уровнями углерода, в результате чего образуются сильно дисперсионные «акцептороподобные полосы» [46]. Кроме того, структуры валентных зон сильно искажаются. Это связано с тем, что уровни атомов углерода, замещенных бором, перемещаются вверх в энергетическом спектре [46]. Искаженная за счет допирования структура уменьшает симметрию УНТ и, таким образом, позволяет избежать пересечения между состояниями, в отличие от беспримесных нанотрубок. Следовательно, по мнению авторов [47], появление примесных атомов бора обеспечивает эффективный способ металлизации углеродных нанотрубок. Несмотря на это, плотность состояний уровня Ферми зависит не только от геометрии структур, но и немонотонно изменяется с содержанием В [46].

Механические и термические свойства. Х. Резания [48] в своей работе сообщает, что при низких температурах теплопроводность нанотрубок снижалась с увеличением концентрации примесных атомов бора в зигзагообразных УНТ. Напротив, при более высокой температуре увеличение концентрации бора улучшало теплоперенос. Также

изучалось влияние легирования бором на термические и механические свойства графена и алмаза [49]. Присутствие бора в структурах графена изменило его природу с пластичной на хрупкую. Также наблюдалось эффективное воздействие на уменьшение теплопроводности графена путем добавления примесных атомов В. В дополнение к допированным бором нанотрубкам и графену, алмаз, имеющий примесные атомы бора также продемонстрировал аналогичную тенденцию в теплопроводности [49].

Химические свойства. Внедрение примесных атомов В добавляет в проводящие свойства углеродных нанотрубок состояния р-типа. В случае боросодержащих углеродных нанотрубок вакантная $2p_z$ -орбиталь В вступает во взаимодействие с π -орбиталью углерода для перемещения электронов. Эти электроны становятся довольно активными из-за низкой электроотрицательности В. В результате молекулы O_2 восстанавливаются на положительно заряженных участках В, которые помогают в реакции восстановления кислорода [50]. Для графена легирование В способствует перераспределению электронной плотности, и эти сайты с дефицитом электронов улучшают связывающую способность молекул N_2 в реакции восстановления N_2 [51]. Кроме того, эти активные центры запрещают связывание кислоты Льюиса H^+ в этих центрах в кислых условиях [51]. Б. Висванатан [52] изучал адсорбцию водорода в беспримесных нанотрубках и нанотрубках, допированных атомами В. Было обнаружено, что гетероатомы ведут себя как активные центры и проявляют каталитическое поведение. Эти участки легче поддаются гидрированию, чем углерод, и облегчают миграцию растворенного водорода к эквипотенциальной поверхности углерода. Здесь важную роль играют их окислительно-восстановительное поведение и стандартная свободная энергия для образования гидридов [52].

Экспериментальные исследования по адсорбированию атомарного водорода на поверхность бороуглеродных нанотрубок

Поиск экологического топлива для остановки выбросов углекислого и угарного газа в атмосферу являются одними из ключевых задач для многих исследователей на протяжении последних 40 лет [53]. В связи с этим, одной из главных задач становится совершенствование «зеленых технологий». Среди них наиболее энергетически выгодным выглядит переход на водородное топливо [53]. Но хранение и транспортировка водорода являются задачами, которые еще предстоит решить. Для преодоления этого опробованы различные методы: физические, химические, электрохимические, а также хранение кристаллического водорода [54].

Одним из перспективных направлений является изучение возможности использования наноматериалов в качестве водородных хранилищ. Множество материалов, от углеродных наноструктур до борофена были исследованы [55–61]. Учеными были разработаны два способа получения боросодержащих нанотрубок [62]: насыщение бором уже готовых нанотрубок в ходе реакции замещения под действием различных физико-химических катализаторов (*ex-situ*) и создание бороуглеродных нанотрубок из исходных прекурсоров (*in-situ*). Данные виды боросодержащих нанотрубок могут служить хорошим хранилищем для атомарного водорода, при этом интересно сопоставить результаты присоединения водорода к ним и углеродным нанотрубкам, которые уже широко распространены и хорошо изучены.

После проведения эксперимента по насыщению водородом полученных боросодержащих нанотрубок было установлено, что реакция проходит более успешно, чем для чистых углеродных нанотрубок. Для МУНТ этот процент составил 0,02 %; для ОУНТ — 0,022 %; для боросодержащих нанотрубок — 0,157 % (при давлении в 10 барр и температуре 303 К). При анализе механизмов, сопутствующих адсорбции, большое значение уделяется зарядовому распределению на поверхности адсорбата. Б. Висванатхан в работе [52] предположил, что наличие гетероатомов дополнительно инициирует адсорбирование водорода. Проведение подробного модельного эксперимента позволит выявить основные закономерности данных процессов и предсказать наиболее эффективную концентрацию примесных атомов бора, которые будут способствовать управлению сорбционными процессами.

Экспериментальные исследования взаимодействия кислорода с боросодержащими нанотрубками

В настоящее время одной из важнейших задач химической промышленности является поиск материалов, используемых для реакции восстановления кислорода [63]. Сейчас для этих целей используется платина, но в силу высокой стоимости материала, ведутся поиски новых веществ, в частности и среди наноматериалов, способных успешно адсорбировать и восстанавливать кислород. В ходе эксперимента, описанного в работе Ю. Ченга было установлено, что углеродные нанотрубки, доипированные бором, успешно участвуют в описываемой реакции, однако механизм самой реакции до конца не ясен.

В ходе эксперимента [63] углеродные нанотрубки путем отжига в присутствии борной кислоты насыщались бором, а затем в течение 4 ч происходило их насыщение кислородом. После этого для удале-

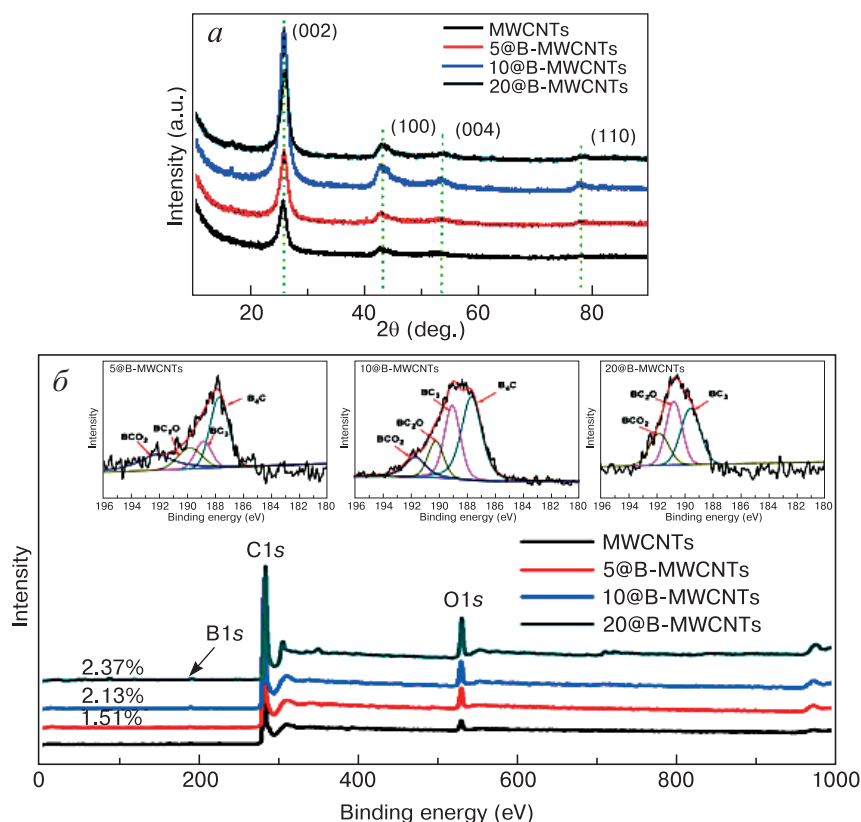


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифракции нанотрубок:

а — чистые нанотрубки до взаимодействия с кислородом; б — дифрактограммы нанотрубок после взаимодействия с кислородом [63]

Fig. 3. X-ray diffraction data for nanotubes: (a) pure nanotubes before oxygen exposure; (b) X-ray diffraction patterns for nanotubes exposed to oxygen [63]

ния всех посторонних продуктов реакции образцы продувались потоком азота и водной струей. Для изучения основных физико-химических характеристик полученных образцов были использованы методы рентгеновской дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии. Полученные снимки топологии и морфологии наноструктур показали, что кристаллическая структура боросодержащих нанотрубок не отличается от чистых углеродных, которые также выступали в качестве образцов сравнения. Для сравнения их подвергали тем же термическим превращениям и окислению, только без добавления борной кислоты.

Исследования с помощью методов рентгеновской дифракции показали, что боросодержащие углеродные нанотрубки с различной концентрацией примесных атомов бора лучше поглощают кислород, чем чистые углеродные нанотрубки (см. рис. 3).

То есть в ходе эксперимента [63] было установлено, что нанотрубки, содержащие примесные атомы бора проявляют улучшенные сорбционные свойства в отношении кислорода, а соответственно, являются более эффективным материалом в реакциях, связанных с его последующим восстановлением. Это может быть связано с тем, что перераспределение электронной плотности, связанное

с гетероструктурой BC_n нанотрубок, приводит к более успешной хемосорбции атомарного и молекулярного водорода, чем в чистых углеродных наноструктурах. Но для лучшего понимания механизма данной реакции необходимо провести детальный модельный эксперимент по присоединению кислорода к поверхности боросодержащих нанотрубок.

Экспериментальные исследования углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора

Различные измерения (например, электронный парамагнитный резонанс, магнитная восприимчивость, удельное сопротивление, эффект Холла и магниторезистивность) показали, что подвижность носителей заряда и диамагнитная восприимчивость этих материалов сильно зависят от концентрации бора. В работе [64] были проанализированы применяемые ранее методы добавления бора к углероду. Как правило, они делятся на два типа: (а) добавление бора к углероду до (i) или после (ii) графитизации; и (б) введение бора в органический прекурсор перед карбонизацией. Недавнее открытие, сделанное во время генерации МУНТ электродуговым методом, состоит в том, что длина углеродных нанотрубок может быть существенно

увеличена, если графитовый анод содержит элементарный бор [65—67], и что BC_3 ячейки, в частности, оказываются включенными в гексагональную углеродную сетку [65—67]. Как правило, длина углеродных нанотрубок находится в диапазоне от примерно 4 до 8 мкм для продуктов, генерируемых С/дугой, и от примерно 10 до 200 мкм для продуктов, генерируемых ВС/дугой; диаметр, полученный на основании наблюдений ПЭМ и СЭМ, примерно равен для обоих видов наноструктур и составляет 5—40 нм [65—68]. Предполагается образование пентагонов в присутствии атомов бора, в соответствии с этим считается, что бор играет ключевую роль на открытом конце растущей трубки, в частности, в управлении структурой стенок трубки.

С помощью электронной спектроскопии было подтверждено наличие бора в УНТ (вкладка на рис. 4: наличие пика на 188 эВ соответствует случаю sp^3 -гибридизации). Атомы бора обнаружены, как в вершинах нанотрубок, так и в их стенках. Поскольку частицы бора попадали в нанотрубку из порошка нитрида бора, отдельно стоит отметить отсутствие атомов азота в структуре нанотрубки. Данный результат согласуется с работой [68], в котором описывается механизм создания бороуглеродных нанотрубок, однако, в описываемом в [68] эксперименте атомы бора преимущественно располагались в вершине нанотрубки.

Боросодержащие УНТ обладают такой же высокой 3D упорядоченностью, как и обычные графитовые структуры, характеризующиеся 101 отражением в рентгеноструктурном анализе (рис. 5). Данная упорядоченность в случаях многослойных нанотрубок, как правило получаемых на практике, означает четкие ровные границы между однослойными нанотрубками [69]. Как правило, МУНТ не демонстрируют четкой 3D структуры в силу наличия областей с винтовой и цилиндрической симметрией в рамках одних и тех же нанотрубок [70, 71]. В работе [68] было предсказано, что появление примесных атомов бора должно приводить к образованию нанотрубок типа зигзаг. Для проверки данной гипотезы было проведено исследование с помощью дифракции электронов как одиночных боросодержащих нанотрубок, так и их агломератов. Многочисленные эксперименты показали, что тип зигзаг действительно является более частым для боросодержащих нанотрубок. Возможно предположить, что в многослойных нанотрубках также можно ожидать преобладание зигзагообразного типа, что приводит к четким выравниваниям границ, видимых на поперечном срезе нанотрубки. В случае УНТ таких результатов можно достичь двумя путями: четкое разделение между слоями, либо создание межслоевых разделяющих структур. Подробное ПЭМ исследование боросодержащих нанотрубок представлено в [67].

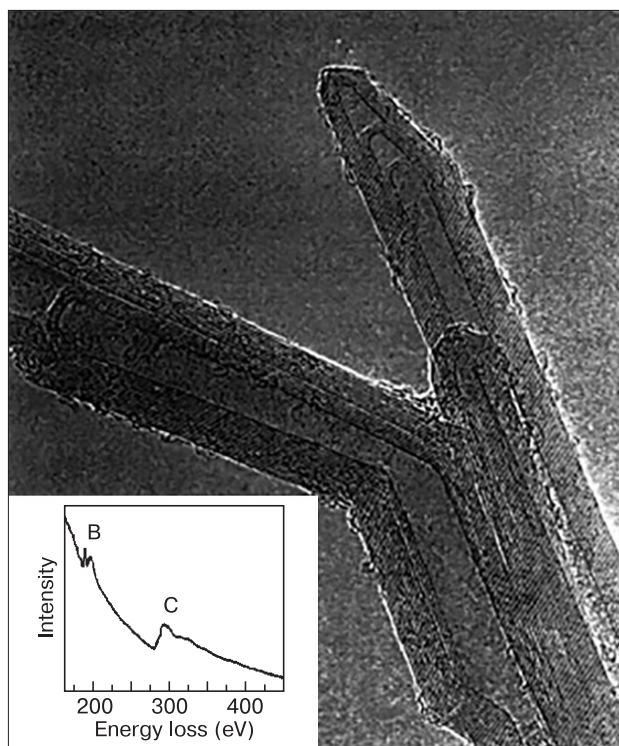


Рис. 4. Снимок вершины бороуглеродной нанотрубки. Вкладка — спектрограмма с обозначением пика на 188 эВ [71]

Fig. 4. Image of boron-carbon nanotube tip. Inset: Electron spectrum with 188 eV peak [71]

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что число слоев в многослойной боросодержащей нанотрубке составляет приблизительно 42, что соответствует и структуре МУНТ [68]. На рис. 5 можно увидеть расщепление пика 004 в случае боросодержащих нанотрубок. Это соответствует появлению флуктуации в межслоевом рас-

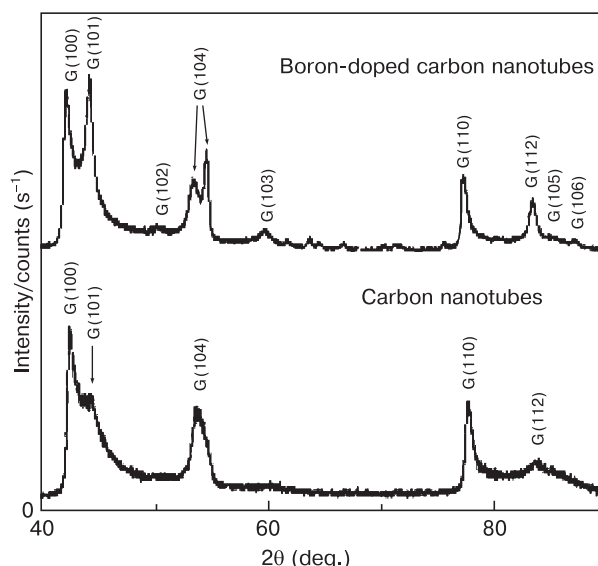


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы боросодержащей (вверху) и многослойной (внизу) углеродных нанотрубок [67]

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (top) boron-doped and (bottom) multi-walled carbon nanotubes [67]

стоянии нанотрубки при возрастании числа слоев в поперечном сечении. В целом, данные результаты соответствуют данным ПЭМ наблюдений.

Внедрение атомов бора в углеродные гексагоны приводит к нарушению симметрии и возникновению колебаний, фиксируемых в ИК-диапазоне. Данные для допированного азотом графита [72] показали, что нарушение гексагональной симметрии делает наноматериал пригодным для проведения ИК-спектроскопии. Однако, в случае боросодержащих нанотрубок это могло вызвать определенные затруднения, поскольку считается, что образование BC_3 структур преимущественно происходит на краях, а ИК-спектроскопия наиболее эффективна в центральной части массива [73].

Спектрограммы многослойных и боросодержащих УНТ показаны на рис. 6). Анализ проводился на длинах волн 514,5 и 632,8 нм. При этом можно увидеть, что пики, находящиеся ниже 1700 см^{-1} примерно на 20 % шире в случае боросодержащих нанотрубок, чем для МУНТ. Но наиболее сильное

различие можно обнаружить при сопоставлении интенсивностей частот в D и G диапазонах в исследуемых наноструктурах. Для многослойных углеродных нанотрубок данное отношение равно 0,06, в то время, как для боросодержащих 0,90 на длине волны 514,5 нм. А для 632,8 нм происходит возрастание с 0,10 для МУНТ до 1,40 для боросодержащих нанотрубок. Данное различие в значениях может быть объяснено появлением атомов бора, нарушающих упорядоченность углеродной наноструктуры. Далее отдельно стоит остановиться на электронном строении изучаемых наноструктур.

Для исследования проводящих свойств боросодержащих нанотрубок были использованы методы микроволновых измерений проводимости. Результаты измерений представлены на рис. 6. Оказалось, что боросодержащие нанотрубки являются металлами, в отличие от МУНТ – полупроводников, индуцируемых с помощью температуры. По результатам исследования выяснилось, что зона проводимости BC_3 наноструктур находится

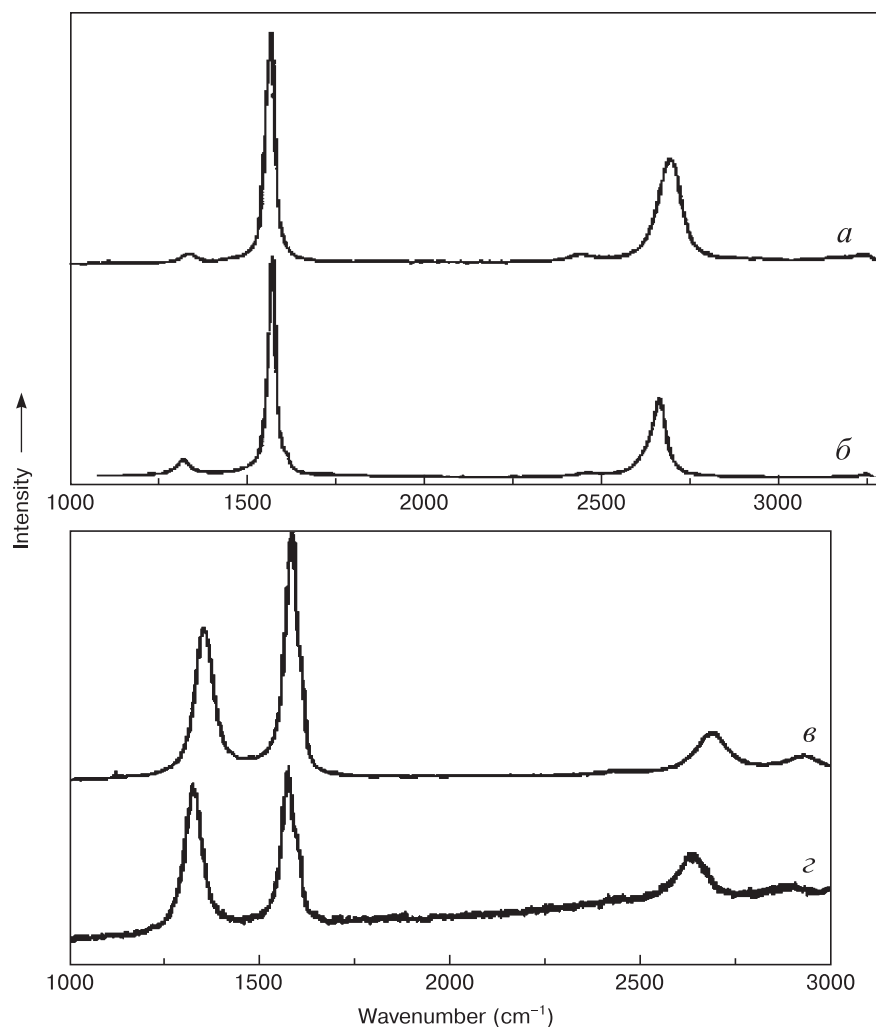


Рис. 6. Вверху — рамановский спектр испускания для МУНТ на длинах волн 514,5 нм (а) и 632,8 нм (б). Внизу — рамановский спектр испускания боросодержащих нанотрубок на длинах волн 514,5 нм (в) и 632,8 нм (г) [73]

Fig. 6. Top: (a) 514.5 nm and (b) 632.8 nm Raman emission spectra for MWCNT. Bottom: (v) 514.5 nm and (r) 632.8 nm Raman emission spectra for boron-containing nanotubes [73]

выше уровня энергии Ферми, примерно на $2/3$ расстояния между Γ и X зонами Бриллюэна [74]. Введение бора в углеродную структуру приводит к повышению количества носителей заряда (дырок), что приводит к увеличению проводимости. Тем не менее, BC_3 структура представляет собой примесную структуру, что вызывает снижение подвижности носителей заряда. Учитывая данные спектроскопических исследований, можно говорить о повышенной концентрации атомов бора в вершинах нанотрубок, что означает незначительное изменение проводящих свойств боросодержащих нанотрубок по всей поверхности.

BC_3 -структуры, как правило, чаще встречаются во внешних, а не внутренних слоях. Исследования группы Д. Карролла по изучению плотности состояний боросодержащих нанотрубок с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали отсутствие энергетической щели в BC_3 наноструктурах [16].

Вероятность нахождения атомов бора во внешних слоях многослойных нанотрубок объясняется тем, что даже проведение реакции замещения во внешних слоях требует значительного количества энергии, а во внутренних слоях, из-за дополнительного напряжения, данные затраты будут еще больше, что делает процесс энергетически невыгодным [75].

Возможности применения бороуглеродных нанотрубок

Водородные хранилища. С точки зрения использования нанотрубок в качестве хранилищ водорода, основным требованием являются гетероатомы, способные эффективно способствовать адсорбции водорода, при этом не изменяя структуру и геометрию нанотрубки [76]. В ряде работ представлено исследование боросодержащих нанотрубок в качестве хранилищ атомарного водорода [14, 77–81]. В работах М. Санкарана [77, 78] исследуется сорбционная активность УНТ, содержащих примесные атомы бора, в отношении атомарного водорода. В случае однократного замещения В энергия диссоциации водорода составляет 5,95 эВ, в то время как для двух атомов В, замещенных в соседних положениях, она снижается до 3,88 эВ. Кроме того, для двух атомов В, замещенных в альтернативных положениях, энергия диссоциации была снижена до 0,28 эВ. Это исследование прояснило роль местоположения примесных атомов В при хранении водорода. Кроме того, научная группа С. Саванта [14], синтезировавшая УНТ, содержащие примесные атомы бора с помощью FCCVD, сообщили о значениях накопления водорода в 0,157 и 2,8 % (мас.) при 303 и 77 К, соответственно, при 10 бар. Эти значения намного выше, чем у многих беспримесных

углеродных и содержащих примесные атомы нанотрубок [14, 80]. Как предположил Висванатхан в работе [52], гетероатомы действуют как альтернативные активные центры для активации водорода. Здесь включение В в УНТ приводит к электронно-дефицитной структуре УНТ и создает дефекты на поверхностях УНТ. В дополнение к управлению электронными свойствами, замена В приводит к нарушению инертности УНТ. Следовательно, для адсорбции водорода доступно больше поверхности. Кроме того, было обнаружено, что значение запаса водорода в 18 раз выше при 77 К, поскольку по сравнению с 303 К из-за более сильных ван-дер-ваальсовых сил при более низкой температуре. Кроме того, научная группа Саванта [14] получили данные о равновесной адсорбции водорода, которые наилучшим образом соответствовали модели изотермы Ленгмюра для однослойной физической адсорбции. Далее авторы также изучили кинетику адсорбции водорода на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. В течение первых 50 с было достигнуто около 95% равновесного значения запаса водорода, что указывает на высокую скорость адсорбции. Кроме того, было обнаружено, что экспериментальные данные соответствуют кинетической модели псевдосекундного порядка с коэффициентом регрессии 0,99.

Помимо В-содержащих УНТ, также сообщалось об исследованиях адсорбции водорода в В- и N-содержащих УНТ [80]. Значения концентрации водорода для бороуглеродных нанотрубок (В — 2,02 % (ат.)) были выше, чем для боро-азотных (В — 1,5, N — 1,34 % (ат.)). М. Ни [82] изучал адсорбцию водорода в бороуглеродных нанотрубках с хорошо диспергированными атомами Ni с использованием теории функционала плотности. Авторы сообщили о возможной адсорбции водорода 3,8 % (мас.), когда атомы Ni не образуют кластеров. Было обнаружено, что бороуглеродные нанотрубки, дополнительно легированные никелем, действуют как катализатор для более высокой адсорбции водорода. Далее, П. Лю [81] представил исследование по хранению водорода в УНТ и бороуглеродных нанотрубках, легированных рутением, с использованием теории функционала плотности. Было обнаружено, что энергия связи Ru в случае бороуглеродных нанотрубок была выше, чем в случае чистых нанотрубок. Образование более сильной ковалентной связи между атомами Ru и В поддерживало повышенную способность адсорбировать атомы Ru по сравнению с атомами Ru–C. Кроме того, это также уменьшило кластеризацию/агломерацию атомов Ru. Более того, атом Н, ближайший к атому В, имеет тенденцию образовывать сильную ковалентную связь, которая заставляет Ru иметь больше переносимые электроны на другие атомы Н. Это способствует усилению адсорбции водорода.

Можно сказать, что после многих точек зрения, представлений изотермы адсорбции водорода, описаний кинетики реакции, экспериментальное взаимодействие водорода с бороуглеродными нанотрубками было тщательно изучено. Более высокое значение адсорбции водорода для бороуглеродных нанотрубок объясняется наличием примесных атомов В по сравнению с беспримесными УНТ. Интересно, что бороуглеродные нанотрубки также могут быть использованы в качестве наполнителя для улучшения электрических, механических и структурных свойств в составе композитного материала [22]. В работе [22] описывается использование бороуглеродных нанотрубок в качестве наполнителей для быстро самонагревающегося формованного полиуретанового нанокомпозита. Кроме того, многослойные нанотрубки использовались в качестве наполнителя для повышения эффективности адсорбции водорода NaAlH_4 [83—86], Ti-NaAlH_4 [87], наночастиц Pd [87], $\text{MgH}_2\text{—NaAlH}_4$ [88] и т. д. Однако, вопрос о применимости боросодержащих нанотрубок в качестве хранилищ для атомарного водорода или возможности их включения в состав композитного наноматериала, используемого для этих целей, до сих пор до конца не изучен.

Использование в качестве катализаторов.

УНТ могут быть успешно использованы в качестве катализатора или его носителя благодаря их уникальным особенностям, таким как четкая цилиндрическая форма, создающая «наноканал», графеноподобную структуру боковой поверхности нанотрубки, и гибридизированному состоянию атомов углерода sp^2 [89]. Если к данным характеристикам присовокупить примесные гетероатомы, это должно существенно повысить эффективность использования углеродных нанотрубок в данной отрасли. Как обсуждалось в предыдущих разделах, гетероатом В — это соседний с углеродом элемент, у которого на один валентный электрон меньше, чем у атомов углерода. Реакции замещения атомов В в нанотрубках может изменить свойства поверхности и дополнительно ввести участки с неоднородными физико-химическими свойствами в структуру УНТ. Эти участки могут выступать в качестве центров локализации закрепления как для реагентов, так и для наночастиц металла на носителе [90].

Используя боросодержащие нанотрубки в качестве катализатора, научный коллектив под руководством Ю. Лина [35] изучил реакцию восстановления примерно 19 нитроаренов, что привело к хорошей конверсии (>99%) для всех субстратов и селективности (>88%) для желаемых продуктов. Боросодержащие нанотрубки в качестве катализатора использовались повторно более 10 раз с незначительными различиями в конверсии и селективности продукта (и никаких изменений в спектрах комбинационного рассеяния В-УНТ не

наблюдалось). Согласно [35], N_2H_4 (реагент, дающий сильные электроны), вероятно, адсорбируется на участках нанотрубки, содержащих атомы бора (с дефицитом электронов), образуя слабую связь В—Н, которая стабилизирует промежуточные продукты водорода. Это может быть связано с более высокой адсорбцией водорода на поверхности боросодержащих нанотрубок по сравнению с другими УНТ [14, 77, 80]. Кроме того, нитроареновый субстрат образует $\pi\text{—}\pi$ -связь с бензольным кольцом катализатора, атомы О нитрогруппы адсорбируют активированные атомы Н и, в конечном итоге, приводят к высокой селективности целевого продукта и эффективному использованию N_2H_4 . Кроме того, П. Ай в работе [91] сообщает о гидрировании диметилноксала до этанола с использованием катализатора Cu на основе УНТ с примесными атомами бора. Синергетический эффект металлических и кислотных центров (решетка бора) объясняет повышенную конверсию и селективность этанола. Это может быть связано с возможностью того, что кислотные центры катализируют дегидратацию, а металлические центры действуют как активная фаза для гидрогенизации. Присутствие частиц В в структурах УНТ увеличивает дисперсию частиц Cu , но размер частиц Cu постепенно уменьшается с увеличением количества В. УНТ с примесными атомами бора также использовались в качестве катализатора для аэробного окисления циклогексана [92]. Было показано, что при малых концентрациях примесных атомов бора, реакции окисления не происходит. В отличие от ранее описанных реакций, УНТ, содержащие замещенные атомы бора, ограничивают эту конкретную реакцию, возможно, из-за ее электронодефицитной природы. Эффективность легированных бором УНТ в качестве вспомогательных материалов для катализаторов нуждается в дальнейшем изучении, и это новая область применения.

Электрокатализ. Реакция восстановления кислорода является самой медленной в любом состоянии топливных элементов. Это может быть связано с более высокой энергией связи молекулы O_2 (498 кДж моль ≈ 1) [93, 94]. Обычно для данных реакций используются наборы благородных металлов. Они (в основном платина) выступают как в качестве катода, так и в качестве анода благодаря их исключительным свойствам в адсорбции и диссоциации газов. Эти материалы имеют некоторые ограничения из-за их дороговизны и редкости, низкой переносимости метанола и активного загрязнения угарным газом [95]. Для решения этой проблемы были изучены УНТ, содержащие примесные атомы бора в качестве электродного материала в электрокаталитических приложениях.

Основные методы получения легированных бором УНТ были приведены в табл. 1. Научный

коллектив под руководством Л. Янга [96] использовал метод осаждения паров из газовой фазы для получения нанотрубок, используемых в реакции восстановления кислорода. Основной предпосылкой для использования данного материала стала возможность образования связи между участками с локализацией атомов бора и кислородом из-за их электрохимических свойств. Высказанное предположение подтвердилось улучшенными значениями по энергозатратам и значениям начального и пикового потенциалов. Аналогичным образом были проведены реакции в работах Ю. Ченга [97], Т. Ли [98] и М. Йеха [17], описывающие применение бороуглеродных нанотрубок для реакции восстановления кислорода, оксидирования допамина и трийодида соответственно. Научная группа С. Ванга [99] исследовала электрохимическое оксидирование метанола с использованием бороуглеродных нанотрубок, армированных наночастицами платины. Было показано, что появление примесных атомов бора приводит к формированию четкой платиновой сверхрешетки над поверхностью нанотрубки, а также снижает процент загрязненности платины молекулами угарного газа. Это повысило стойкость материала к воздействию угарного газа и, как следствие, большую электрохимическую активность в отношении реакции оксидирования метанола. Далее, С. Парк [100] и Ю. Ченг [101] сообщили о получении армированных платиной для электрооксидирования метанола и серебром для реакции восстановления кислорода бороуглеродных нанотрубок соответственно. Также в работе [27] описывается использование катализатора Ni/Ni₃Fe/бороуглеродные нанотрубки для реакций превращения кислорода. Уникальная пористая гексагональная структура и расположение неоднородных с электронно-энергетической точки зрения участков, породила возникновение между нанотрубками и Ni/Ni₃Fe уникальных электрических состояний, аналогичных *p*—*n*-переходам, что привело к образованию большого количества необходимых в реакции форм кислорода. Ю. Жао со своей научной группой [50] описал использование допированных бором и азотом УНТ для реакции восстановления кислорода. Появление гетероструктур за счет примесных атомов повысило сорбционные свойства нанотрубок путем появления π -связей. Это привело к росту эффективности использования допированных бором и азотом нанотрубок в реакциях восстановления кислорода. Также З. Ку [102] исследовал возможность применения легированных бором и хлором нанотрубок для успешной реализации данной реакции.

Сенсоры. С. Пенг [20] предположил возможность создания нового типа наноразмерных устройств путем введения гетероатомов (атомов В) в углеродные нанотрубки для успешного де-

тектирования молекул угарного газа или воды. Автором было обнаружено, что при проведении реакции замещения части атомов углерода на бор, физические свойства в месте локализации примеси претерпевают существенные изменения. Одним из них является изменившаяся реакционная способность нанотрубки (а именно того участка, где находится примесный атом В). Данное изменение приводит к изменению энергии связи и лучшей реализации механизмов присоединения газовых молекул к поверхности нанотрубки. Авторы предлагают фиксировать факт взаимодействия между боросодержащей нанотрубкой и газовой молекулой с помощью изменения проводящих свойств УНТ. На следующем этапе было установлено, что чувствительность данных наносенсоров довольно высока в отношении выбранных молекул, а повысить ее можно, увеличивая концентрацию примесных атомов. Дж. Тала [103] и Дж. Аджириан [104] восприимчивость сенсоров на основе боросодержащих нанотрубок в отношении угарного газа, NO, водорода, NO₂, воды, C₂H₂ с помощью теории функционала плотности. Также теоретические расчеты с применением ТФП были проведены для боросодержащих нанотрубок коллективами под руководством Р. Ванга [105] и Ю. Жанга [106] в отношении формальдегида, цианистоводородной кислоты, хлорциана. В отношении формальдегида боросодержащие нанотрубки показали большую чувствительность по сравнению с чистыми УНТ, объяснимую сильным взаимодействием между отрицательно заряженным кислородом и положительно заряженным атомом бора нанотрубки.

Научная команда под руководством С. Яо активно проводит экспериментальные исследования по применению боросодержащих нанотрубок в качестве биосенсоров [107—108]. С. Чен в работе [107] сообщает о сенсоре, изготовленном на основе стеклообразного углерода, на который нанесены боросодержащие нанотрубки, и его применении для исследования глюкозы. Этому же посвящена работа Ч. Денга [108]. Если в первой работе сенсор погружался в тонкую пленку, содержащую исследуемое вещество, то во второй статье описывает взаимодействие сенсора с неподвижным образцом. Во втором случае сенсоры показали лучшую стабильность, а также устойчивость к взаимодействию с другими продуктами, содержащимися в исследуемом образце, такими как мочевиная и аскорбиновая кислоты.

Моделирование углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора

В связи с возрастающим интересом среди различных отраслей промышленности к управлению

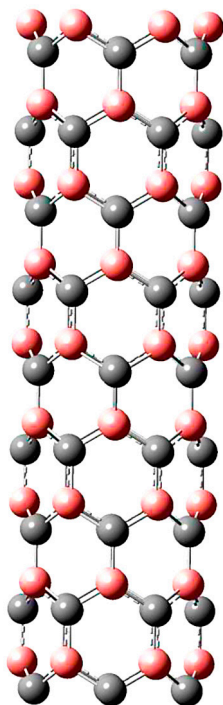


Рис. 7. Кластер (РЭЯ) ВС нанотрубки (6,0)
Fig. 7. BC cluster of (6,0) nanotube

свойствами используемых наноматериалов, детальное их изучение крайне важно и актуально. Описанные в предыдущих разделах результаты экспериментальных исследований не показывали четкой взаимосвязи между концентрацией и ориентацией примесных атомов бора и физико-химическими свойствами модифицированных нанотрубок. Установлению таких закономерностей может поспособствовать проведение модельного эксперимента с различными видами бороуглеродных нанотрубок [109, 110].

В связи с этим, авторами [111] было проведено поэтапное теоретическое исследование зависимости полупроводниковых характеристик бороуглеродных нанотрубок с применением метода функционала плотности и MNDO.

Для модельного эксперимента изначально было проведено изучение бороуглеродных нанотрубок с концентрацией примесных атомов бора 50 %, то есть тот случай, когда каждый второй атом углерода был заменен на атом В. В качестве объекта исследования были выбраны $(n,0)$ нанотрубки [111]. На рис. 7 приведен кластер ВС (6,0) нанотрубки для иллюстрации взаимного расположения атомов В и С.

При проведении исследования были выбраны нанотрубки различных диаметров, а именно типа зиг-заг $(n,0)$, в которых индекс $n = 4, 6, 8, 10, 12$. Длина кластера нанотрубки составляла не менее 8 слоев гексагонов вдоль ее главной оси, а по периметру нанотрубки число шестиугольников в соответствии с принципом построения скрученных нанообъектов составляло n [112]. Теория

функционала плотности была выбрана в качестве основного расчетного метода. Во всех кластерах нанотрубок, независимо от диаметра, длина связи между атомами В и С выбиралась равной 0,14 нм. В результате теоретических исследований был определен основной параметр, влияющий на полупроводниковые свойства нанотрубок, а именно ширина запрещенной щели. Значения ее в зависимости от диаметра приведены в табл. 3.

Также проведенный модельный эксперимент позволил получить данные, с помощью которых были построены одноэлектронные спектры нанотрубок (рис. 8), и по результатам было установлено, что уровни атомных орбиталей группируются между собой в зоны, которые в соответствии с принятым обозначением делят на валентную и проводимости. Приведенные в табл. 3 значения величины энергетической щели, которая вычислялась как разность между энергиями верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), может отнести УНТ с содержанием примесных атомов бора 50 % к узкощелевым полупроводникам независимо от значений диаметра нанотрубки. Исследования строения атомных орбиталей и распределения по ним электронной плотности показало, что s - и p -орбитали С атома, а также s -орбитали атома В составляют валентную зону нанотрубки. А $2p$ -орбитали атомов В и С формируют зону проводимости. Введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. То есть происходит перераспределение электронной плотности с атомов бора и появления на них положительного заряда $Q = 0,8$ на атомы углерода, приобретающие отрицательный заряд $Q = -0,7$.

Далее авторами [113, 114] была изучена зависимость проводящих свойств УНТ при умень-

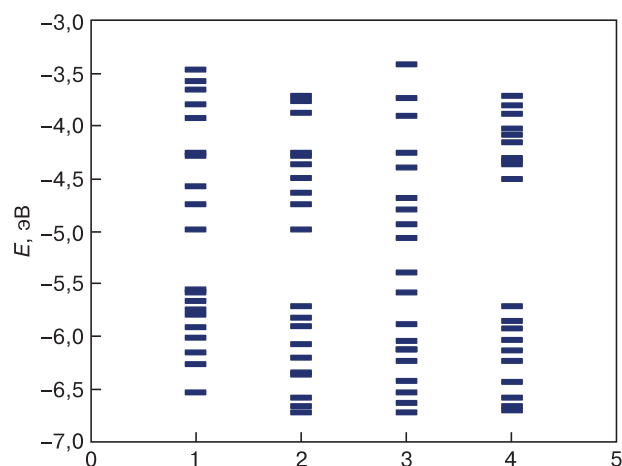


Рис. 8. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры ВС

Fig. 8. Single-substituted energy spectra of CNT (6,0) BC structure

шении содержания примесных атомов бора в нанотрубке. То есть следующим объектом исследования стали бороуглеродные нанотрубки BC_3 , то есть с содержанием бора 25 %. Благодаря уменьшению концентрации атомов В стало возможным предположить различные варианты их пространственной ориентации на поверхности нанотрубки — они были обозначены как трубки типа А и типа Б (рис. 9).

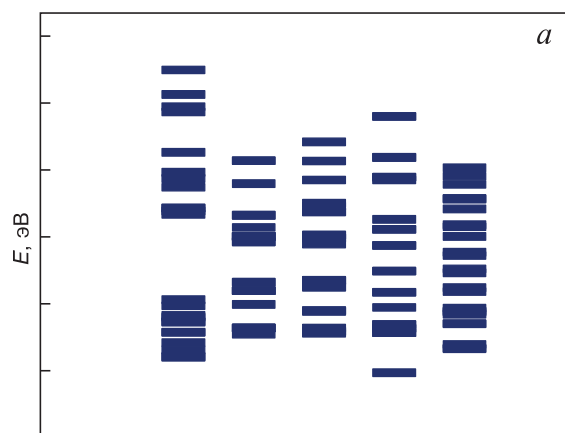
Для нанотрубок с упорядоченностью атомарных углерода и бора, соответствующему структуре типа А, результаты вычислений значений ширины запрещенной щели ΔE_g , по принципу, описанному выше, позволили выявить две важные особенности электронной структуры исследуемых нанотрубок. Во-первых, по типу проводимости они являются полупроводниками, а во-вторых, в них, как и в чистых УНТ, присутствует зависимость между диаметром и шириной энергетической щели, а именно — при увеличении d происходит уменьшение ΔE_g . Энергетическая структура изучаемых нанотрубок типа Б, в частности, ширина

Таблица 3

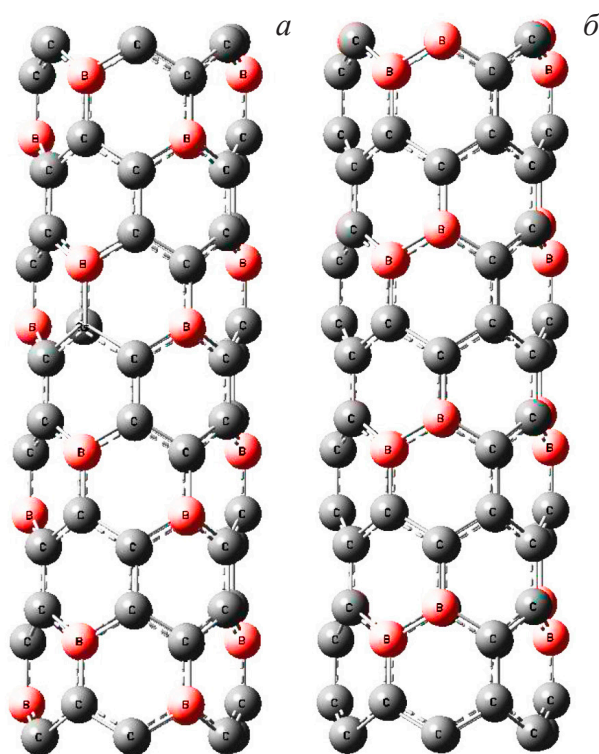
Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок и чистых углеродных нанотрубок от диаметра

Energy gap of boron-containing nanotubes and pure carbon nanotubes as a function of nanotube diameter

Диаметр нанотрубки, нм	ΔE_g , эВ (C)	ΔE_g , эВ (BC_3)	ΔE_g , эВ (BC_3)		ΔE_g , эВ (BC)
			Тип А	Тип Б	
0,3	0,81	0,13	0,81	0,54	0,02
0,47	0,81	0,69	0,54	0,54	0,09
0,63	0,27	0,26	0,26	0,54	0,02
0,77	0,27	0,19	0,19	0,54	0,02
0,95	0,27	0,69	0,07	0,54	0,02



Количество гексагонов по периметру тубулена

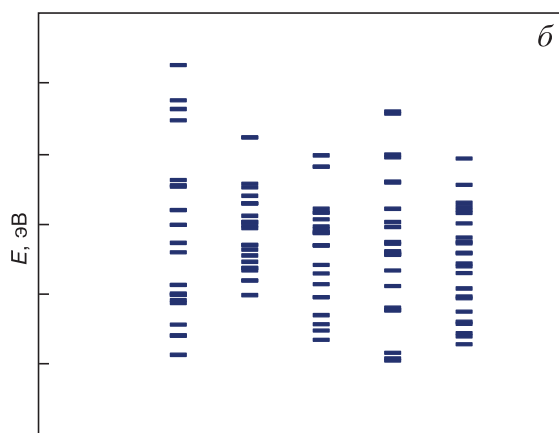
Рис. 9. Варианты атомного упорядочения в кластерах BC_3 нанотрубок (6,0):

a — взаимное положение В и С атомов в нанотрубках типа А; *б* — взаимное положение В и С атомов в нанотрубках типа Б

Fig. 9. Atomic ordering variants in BC_3 clusters of (6,0) nanotubes:

(*a*) mutual arrangement of the B and C atoms in the A type nanotubes; (*b*) mutual arrangement of the B and C atoms in the B type nanotubes

запрещенной щели, показала, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. Анализ электронной структуры показал, что валентная зона складывается из s - и p -орбиталей атома С, а также из s -орбиталей атома В. Зона проводимости формируется за счет вкладов $2p$ -орбиталей обоих видов атомов. Численные значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 3. Как и в случае с



Количество гексагонов по периметру

Рис. 10. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_3 :

a — атомное упорядочение типа А; *б* — атомное упорядочение типа Б

Fig. 10. Single-electron spectra of (6,0) CNT having a BC_3 structure: (*a*) A type atomic ordering; (*b*) B type atomic ordering

равновесной концентрацией атомов В и С, введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. Следствием этого является перераспределение электронной плотности с атомов бора и появления на них положительного заряда $Q = 0,13$ на атомы углерода, приобретающие отрицательный заряд $Q = -0,07$ [115, 116].

Одноэлектронные спектры исследуемых видов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора представлены на рис. 10.

Завершающим этапом исследования влияния примесных атомов бора на электронную структуру УНТ стало исследование случая с минимальной концентрацией атомов В, а именно тот случай, в котором происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне. Такая нанотрубка может быть обозначена как BC_5 нанотрубка. Вариант атомного упорядочения в BC_5 нанотрубке представлен на рис. 11 для нанотрубки (6,0).

Из приведенных значений ширины запрещенной щели можно сделать вывод, что BC_5 нанотрубки по типу проводимости будут относиться к узкощелевым полупроводникам. При этом было обнаружено, что при увеличении диаметра изменение значений ширины запрещенной зоны носит периодический характер [114]. На рис. 12 представлены одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_5 .

Для большего удобства оценивания численных значений изменения энергетической щели с увеличением диаметра для УНТ с различным содержанием примесных атомов бора была составлена табл. 3.

По результатам сводного анализа всех изучаемых концентраций примесных атомов бора в УНТ можно отметить следующее. Нанотрубки типа (n,n) являются диэлектриками [117, 118], а боросодержащие нанотрубки типа $(n,0)$ — узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25 % происходит увеличение ширины запрещенной щели. Это может быть объяснено наличием неоднородностей зарядового распределения на поверхности боросодержащей нанотрубки, так как атомы бора аккумулируют возле себя положительные заряды, в то время как электронная плотность сконцентрирована у атомов углерода. При этом при достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, главным выводом анализа изменения ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с примесными атомами бора является теоретически доказанная возможность управления проводимостью нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора.

Полученные в ходе модельного эксперимента результаты, свидетельствующие о полупроводниковых свойствах УНТ с примесными атомами бора, согласуются с практикой [119]. Было установлено, что именно присутствие примесных атомов бора приводит к такому изменению ширины запрещенной зоны, а также сделан вывод о том, что с ростом температуры следует ожидать снижения сопротивления нанотрубок. Таким образом, проведенные теоретические расчеты дополняют данные экспериментальных исследований, позволяя лучше понять происходящие в нанотрубках процессы, а схождение полученных в ходе реального

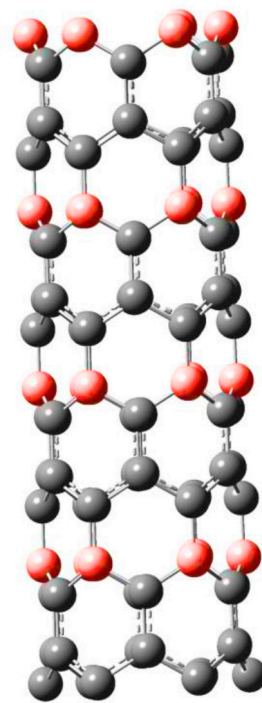


Рис. 11. Вариант атомного упорядочения В и С атомов в кластере BC_5 нанотрубки типа (6,0)

Fig. 11. Atomic ordering variant of B and C atoms in a BC_5 cluster of a (6,0) type nanotube

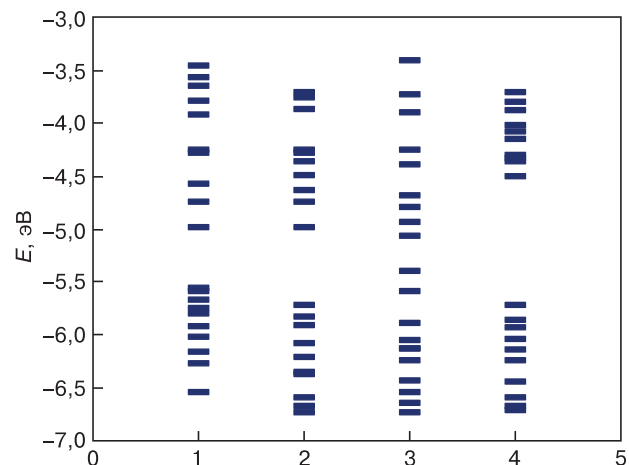


Рис. 12. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_5

Fig. 12. Single-electron spectra of (6,0) type CNT having a BC_5 structure

и модельного экспериментов данных лишний раз подтверждает корректность используемых квантово-химических методов и используемых моделей.

Заключение

Углеродные нанотрубки уже давно стали популярным объектом исследований ученых со всего света. Ежегодно по данной тематике выходит несколько тысяч работ. В то время как нанотрубкам, содержащим примесные атомы, в частности, бора, посвящено существенно меньше исследований. Большая часть работ посвящена способам получения боросодержащих нанотрубок. Более подробное исследование свойств и перспектив применения не часто встречается в литературе.

Атомы бора имеют меньший размер, чем атомы углерода. Поэтому получаемые реакцией замещения наноструктуры отличаются большей стабильностью, чем при использовании других химических элементов, что позволяет ожидать их успешного применения на практике. К главным недостатками таких нанотрубок относятся следующие: отсутствие технологии получения наноматериала в промышленных масштабах и возможности контролируемого получения заданной концентрации примесных атомов бора. Ответом на данные вызовы является технология получения УНТ, содержащих примесные атомы бора, путем осаждения паров из газовой фазы. При системном подходе к развитию этого способа формирования нанотрубок с целью получения избыточной информации об особенностях технологического процесса и ожидаемого конечного продукта, вопрос об его промышленном масштабировании становится вопросом времени. Таким образом, несмотря на большую сосредоточенность исследователей на различных техноло-

гиях получения УНТ с примесными атомами бора, данное направление остается крайне важным и актуальным.

Углеродные нанотрубки с примесными атомами бора могут найти применение в различных областях науки и техники. При изучении возможности адсорбирования на них водорода этот вид нанотрубок показал лучшие результаты, по сравнению с беспримесными, а также содержащими примеси в виде азота и смешанными бороазотными УНТ. Для промышленного применения стоит более подробно изучить возможные варианты концентраций примесных атомов бора в УНТ, а также возможность создания композитных наноматериалов на их основе. В сфере катализа УНТ с примесными атомами бора исследованы более тщательно. Присутствие примесных атомов бора в нанотрубках приводит к улучшению их реакционной способности за счет возникновения перераспределения зарядов в гетероструктуре. Но исследование химических свойств полученных за счет реакций замещения бороуглеродных нанотрубок откроет еще большие перспективы их применения. Также впечатляющими выглядят результаты применения УНТ с примесными атомами бора в сенсорных технологиях. Именно благодаря появлению примесных атомов бора стало возможным детектирование ряда важных химических соединений, а варьирование концентрации позволило управлять чувствительностью исследуемых наносенсоров.

Подводя итог, можно сказать, что бор является одним из самых перспективных материалов для реакций замещения в УНТ. Теперь только от исследователей зависит, насколько будет возможно распоряжаться всем заложенным в этом наноматериале потенциалом.

Библиографический список

1. Agnoli S., Favaro M. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(14): 5002—5025. <https://doi.org/10.1039/C5TA10599D>
2. Putri L.K., Ong W.J., Chang W.S., Chai S.P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*. 2015; 358: 2—14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.177>
3. Zhang W., Wu L., Li Z., Liu Y. Doped graphene: synthesis, properties and bioanalysis. *RSC Advances*. 2015; 5(61): 49521—49533. <https://doi.org/10.1039/C5RA05051K>
4. Kröckel C., Preciado-Rivas M.R., Torres-Sánchez V.A., Mowbray D.J., Reich S., Hauke F., Chacón-Torres J.C., Hirsch A. Understanding the electron-doping mechanism in potassium-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(5): 2327—2337. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11370>
5. Hassani F., Tavakol H. Synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes from sulfur powder using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(8): 479—486. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1448793>
6. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(4): 218—225. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1428567>
7. Tavakol H., Mohammadi F. Synthesis of multi-walled phosphorus and sulfur codoped CNTs. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(11): 715—721. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1484731>
8. Tavakol H., Keshavarzipour F. Sulfur doped carbon nanotube as a potential catalyst for the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*. 2016; 6(67): 63084—63090. <https://doi.org/10.1039/C6RA11447D>
9. Saadat K., Tavakol H. Study of noncovalent interactions of end-capped sulfurdoped carbon nanotubes using DFT, QTAIM, NBO and NCI calculations. *Structural*

Chemistry. 2016; 27(3): 739—751. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0616-6>

10. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and emerging applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427: 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>

11. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>

12. Keru G., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*. 2015; 153: 323—332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>

13. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of a boron-doped carbon-nanotube-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

14. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Effect of in-situ boron doping on hydrogen adsorption properties of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(33): 18193—18204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.029>

15. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2017; 232: 156—163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.140>

16. Carroll D.L., Redlich P., Blase X., Charlier J.C., Curran S., Ajayan P.M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 1998; 81: 2332. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2332>

17. Yeh M.H., Leu Y.A., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Li T.J., Chang L.Y., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells: heteroatom doping level effect on triiodide reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2018; 375: 29—36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.041>

18. Yadav M.D., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Kinetic study of multiwalled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 377: 119895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.056>

19. Yadav M.D., Dasgupta K., Patwardhan A.W., Kaushal A., Joshi J.B. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 196: 91—103. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.10.050>

20. Peng S., Cho K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*. 2003; 3(4): 513—517. <https://doi.org/10.1021/nl034064u>

21. Wei P., Li X., He Z., Sun X., Liang Q., Wang Z., Fang C., Li Q., Yang H., Han J., Huang Y. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 422: 130134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130134>

22. Ha Y.M., Kim Y.O., Kim Y.N., Kim J., Lee J.S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 175: 107065. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107065>

23. Liang S., Niu H.Y., Guo H., Niu C.G., Liang C., Li J.S., Tang N., Lin L.S., Zheng C.W. Incorporating Fe₃C into B, N co-doped CNTs: Non-radical-dominated peroxymonosulfate catalytic activation mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 405: 126686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126686>

24. Zheng Y., Li C.Y., Qi L.H., Yuan H.R., Liu Y.F., Zhu C.L., Chen Y.J. Reduced graphene oxide-supported boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles for absorption of electromagnetic wave. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 865: 158967. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158967>

25. Luo H., Zhou X., Chen Q., Zhou J. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 259: 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>

26. Zhou Q., Wu J., Pan Z., Kong X., Cui Z., Wu D., Hu G. Pt supported on boron, nitrogen co-doped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(58): 33634—33640. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.056>

27. Ramadoss M., Chen Y., Hu Y., Li W., Wang B., Zhang X., Wang X., Yu B. Threedimensional Ni/Ni₃Fe embedded boron-doped carbon nanotubes nanochain frameworks as highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2020; 451: 227753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227753>

28. Muramatsu H., Kang C.S., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C.M., Kim J.H., Hong S., Kim Y.A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>

29. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354(6348): 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

30. Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Redlich Ph., Lambert J.M., Bernier P., Lefin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*. 1994; 266(5191): 1683—1685. <https://doi.org/10.1126/science.266.5191.1683>

31. Wang B., Ma Y., Wu Y., Li N., Huang Y., Chen Y. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*. 2009; 47(8): 2112—2115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.027>

32. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*. 1995; 243(1–2): 49—54. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)

33. Gai P.L., Odile S., McGuire K., Rao A.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Colliex C. Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2004; 14(4): 669—675. <https://doi.org/10.1039/b311696d>

34. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C., Parilla P.A., Jones K., Gennett T., Dillon A.C., Heben M.J. Synthesis and characterization of boron-doped single-wall carbon nanotubes produced by the laser vaporization technique. *Chemistry of Materials*. 2006; 18(10): 2558—2566. <https://doi.org/10.1021/cm060192i>
35. Lin Y., Wu S., Shi W., Zhang B., Wang J., Kim Y.A., Endo M., Su D.S. Efficient and highly selective boron-doped carbon materials—catalyzed reduction of nitroarenes. *Chemical Communications*. 2015; 51(66): 13086—13089. <https://doi.org/10.1039/C5CC01963J>
36. 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; 10(26): 12723—12733. <https://doi.org/10.1039/C8NR02323A>
37. Chiang W.H., Chen G.L., Hsieh C.Y., Lo S.C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Advances*. 2015; 5(13): 97579—97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
38. Leu Y.A., Yeh M.H., Lin L.Y., Li T.J., Chang L.Y., Shen S.Y., Li Y.S., Chen G.L., Chiang W.H., Lin J.J., Ho K.C. Thermally stable boron-doped multiwalled carbon nanotubes as a Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017; 5(1): 537—546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01895>
39. Ayala P., Rummeli M.H., Gemming T., Kauppinen E., Kuzmany H., Pichler T. CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. 2008; 245(10): 1935—1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879641>
40. Lyu S.C., Han J.H., Shin K.W., Sok J.H. Synthesis of boron-doped double-walled carbon nanotubes by the catalytic decomposition of tetrahydrofuran and triisopropyl borate. *Carbon*. 2011; 49(5): 1532—1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.012>
41. Tsierkezos N.G., Ritter U., Thaha Y.N., Downing C., Szroeder P., Scharff P. Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid. *Microchimica Acta*. 2016; 183(1): 35—47. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1585-6>
42. Preston C., Song D., Taillon J., Cumings J., Hu L. Boron-doped few-walled carbon nanotubes: novel synthesis and properties. *Nanotechnology*. 2016; 27(44): 445601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445601>
43. Tomita K., Kawakami N., Aozasa A., Aida K., Ueno K. Synthesis of doped carbon nanotubes by CVD using NiB catalysts. 2016 *IEEE International Interconnect Technology Conference. Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*; 2016: 198—199. <https://doi.org/10.1109/IITC-AMC.2016.7507730>
44. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J.B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Science*. 2019; 207: 1341—1352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.030>
45. Laube P. Fundamentals: Doping: n- and p-semiconductors. *Semiconductor Technology from A to Z*. 2018: 1—3. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/doping/>
46. Wirtz L., Rubio A. Band structure of boron doped carbon nanotubes. In: *AIP Conference Proceedings*. 2003; 685(1): 402—405. <https://doi.org/10.1063/1.1628059>
47. Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds.). *Nanoscale materials for warfare agent detection: Nanoscience for security*. Springer; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6>
48. Rezania H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *International Journal of Modern Physics B*. 2015; 29(5): 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>
49. Williams G., Calvo J.A., Faili F., Dodson J., Obeloer T., Twitchen D.J. Thermal conductivity of electrically conductive highly boron doped diamond and its applications at high frequencies. In: *17th IEEE Intersociety conference on thermal and thermomechanical phenomenings in electronic systems (iTHERM)*. USA: IEEE; 2018: 235—239. <https://doi.org/10.1109/ITHERM.2018.8419493>
50. Zhao Y., Yang L., Chen S., Wang X., Ma Y., Wu Q., Jiang Y., Qian W., Hu Z. Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(4): 1201—1204. <https://doi.org/10.1021/ja310566z>
51. Yu X., Han P., Wei Z., Huang L., Gu Z., Peng S., Ma J., Zheng G. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*. 2018; 2(8): 1610—1622. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.007>
52. Viswanathan B., Sankaran M. Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*. 2009; 18(s2–3): 429—432. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.002>
53. Yurum Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(9): 3784—3798. <https://doi.org/10.1063/1.1514191>
54. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A.A. Bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 91: 838—860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>
55. Oh G.H., Park C.R. Preparation and characteristics of ricestraw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*. 2002; 81(3): 327—336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00171-5)
56. Wu H., Wexler D., Ranjbartoreh A.R., Liu H., Wang G. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010; 35(12): 6345—6349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.103>
57. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(1): 289—311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
58. Balderas-Xicohtencatl R., Schlichtenmayer M., Hirscher M. Volumetric hydrogen storage capacity in metal-organic frameworks. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 578—582. <https://doi.org/10.1002/ente.201700636>
59. Pachfule P., Acharjya A., Roeser J., Langenhahn T., Schwarze M., Schomacker R., Thomas A., Schmid J. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of the American Chemical Society*. 2018; 140(4): 1423—1427. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11255>
60. Xu C., Hu M., Wang Q., Fan G., Wang Y., Zhang Y., Gao D., Bi J. Hyper-cross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from am-

- monia borane. *Dalton transactions*. 2018; 47(8): 2561—2567. <https://doi.org/10.1039/C7DT04549B>
61. Wang L., Chen X., Du H., Yuan Y., Qu H., Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018; 427(A): 1030—1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>
 62. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>
 63. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.001>
 64. Handuja S., Srivastava P., Vankar V.D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(8): 789—793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>
 65. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chattopadhyay S., Chen K.-H. A first principles study of the optical properties of B_xC_y singlewall nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(7): 1482—1491. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.024>
 66. Koretsune T., Saito S. Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2008; 9(4): 044203—044207. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044203>
 67. Su W.S., Chang C.P., Lin M.F., Li T.L. Electronic structures and work functions of BC_3 nanotubes: a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(1): 014312—014317. <https://doi.org/10.1063/1.3602120>
 68. Chaudhuri P., Ghosh A., Gusmão M.S., Mota C., Frota H.O. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*. 2017; 17(7): 957—961. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.005>
 69. Jana D., Sun C., Chen L., Chen K. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(5): 565—635. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.003>
 70. Jalili S., Jafari M., Habibian J. Effect of impurity on electronic properties of carbon nanotubes. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2008; 5: 641—645. <https://doi.org/10.1007/BF03246145>
 71. Liu H.J., Chan C.T. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2002; 66: 115415—115416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115416>
 72. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chen K.-H. On refractive index and reflectivity of B_xC_y single wall nanotubes: a first principles approach. *Asian Journal of Physics*. 2007; 17: 105—109.
 73. Liu X.M., Gutiérrez H.R., Eklund P.C. Electrical properties and far infrared optical conductivity of boron-doped single-walled carbon nanotube films. *Condensed matter*. 2010; 22(33): 334223—334230. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334213>
 74. An M., Wang H., Yuan Y., Chen D., Ma W., Sharsir S.W., Zhang X. Strong phonon coupling induces low thermal conductivity of one-dimensional carbon boron nanotube. *Surfaces and Interfaces*. 2022; 28: 101690. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101690>
 75. Li X., Liang D., Wang C., Li Y. Insights into the peroxomonosulfate activation on boron-doped carbon nanotubes: Performance and mechanisms. *Chemosphere*. 2021; 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130058>
 76. Sankaran M., Viswanathan B. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Carbon*. 2006; 44(13): 2816—2821. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.025>
 77. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(8): 1628—1635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.011>
 78. Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasamurthy S. Boron substituted carbon nanotubes – How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33(1): 393—403. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.042>
 79. Ariharan A., Viswanathan B., Nandhakumar V. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016; 41(5): 3527—3536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.169>
 80. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(24): 13406—13413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.019>
 81. Liu P., Liang J., Xue R., Du Q., Jiang M. Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: a first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(51): 27853—27861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.019>
 82. Ni M.Y., Zeng Z., Ju X. First-principles study of metal atom adsorption on the boron-doped carbon nanotubes. *Microelectronics Journal*. 2009; 40(4–5): 863—866. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.021>
 83. Pukazhselvan D., Gupta B.K., Srivastava A., Srivastava O.N. Investigations on hydrogen storage behavior of CNT doped $NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 403(1–2): 312—317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.008>
 84. Mishra P.R., Pukazhselvan D., Hudson M.S.L., Pandey S.K., Srivastava O.N. Hydrogen energy in Indian context and R&D efforts at Banaras Hindu University. *International Journal of Environmental Studies*. 2007; 64(6): 761—776. <https://doi.org/10.1080/00207230701775581>
 85. Hudson M.S.L., Dubey P.K., Pukazhselvan D., Pandey S.K., Singh R.K., Raghubanshi H., Shahi R.R., Srivastava O.N. Hydrogen energy in changing environmental scenario: Indian context. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(17): 7358—7367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.107>
 86. Liu Y., Ren Z., Zhang X., Jian N., Yang Y., Gao M., Pan H. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile applications. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 487—500. <https://doi.org/10.1002/ente.201700517>
 87. Lin K.S., Mai Y.J., Li S.R., Shu C.W., Wang C.H. Characterization and hydrogen storage of surface-modified multiwalled carbon nanotubes for fuel cell application. *Nanomaterials*. 2012(special): 1—12. <https://doi.org/10.1155/2012/939683>
 88. Bhatnagar A., Pandey S.K., Dixit V., Shukla V., Shahi R.R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Catalytic effect of carbon nanostructures on the hydrogen storage proper-

- ties of MgH_2 - NaAlH_4 composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(26): 14240—14246. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.179>
89. Kang J., Zhang S., Zhang Q., Wang Y. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2009; 48(14): 2565—2568. <https://doi.org/10.1002/anie.200805715>
90. Li Y.H., Hung T.H., Chen C.W. A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes. *Carbon*. 2009; 47(3): 850—855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.048>
91. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of boron-doped carbon nanotubes supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>
92. Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N.B. Nitrogen- and phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane. *Carbon*. 2013; 57: 433—442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.016>
93. Galiote N.A., de Azevedo D.C., Oliveira O.N., Huguenin F. Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014; 118(38): 21995—22002. <https://doi.org/10.1021/jp5053584>
94. Katsounaros I., Schneider W.B., Meier J.C., Benedikt U., Biedermann P.U., Cuesta A., Auer A.A., Mayrhofer K.J.J. The impact of spectator species on the interaction of H_2O_2 with platinum – implications for the oxygen reduction reaction pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15(21): 8058—8068. <https://doi.org/10.1039/C3CP50649E>
95. Dai L., Xue Y., Qu Li, Choi H.J., Baek J.B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews*. 2015; 115(11): 4823—4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>
96. Yang L., Jiang S., Zhao Y.U., Zhu L., Chen S., Wang X., Wu Q., Ma J., Ma Y., Hu Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50(31): 7132—7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>
97. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multi-walled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.001>
98. Li T.J., Yeh M.H., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Leu Y.A., Tien T.C., Lo S.C., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B-chemical*. 2017; 248: 288—297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>
99. Wang S., Cochell T., Manthiram A. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012; 14(40): 13910—13913. <https://doi.org/10.1039/c2cp42414b>
100. Park S.J., Park J.M. Preparation and characteristic of platinum catalyst deposited on boron-doped carbon nanotubes. *Current Applied Physics*. 2012; 12(5): 1248—1251. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.057>
101. Cheng Y., Tian Y., Tsang S.W., Yan C. Ag nanoparticles on boron doped multi-walled carbon nanotubes as a synergistic catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2015; 174: 919—924. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.183>
102. Kou Z., Guo B., He D., Zhang J., Mu S. Transforming two-dimensional boron carbide into boron and chlorine dual-doped carbon nanotubes by chlorination for efficient oxygen reduction. *ACS Energy Letters*. 2018; 3(1): 184—190. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01133>
103. Talla J.A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B-condensed Matter*. 2012; 407(6): 966—970. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.120>
104. Adjizian J.J., Leghrib R., Koós, A.A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner P., Grobert N., Llobet E., Ewels C.P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*. 2014; 66: 662—673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>
105. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(37): 18267—18271. <https://doi.org/10.1021/jp061766+>
106. Zhang Y., Zhang Y., Zhang D., Liu C. Novel chemical sensor for cyanides: borondoped carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(10): 4671—4674. <https://doi.org/10.1021/jp0602272>
107. Chen X., Chen J., Deng C., Xiao C., Yang Y., Nie Z., Yao S. Amperometric glucose biosensor based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Talanta*. 2008; 76(4): 763—767. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.023>
108. Deng C., Chen J., Chen X., Xiao C., Nie L., Yao S. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*. 2008; 23(8): 1272—1277. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.11.009>
109. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371—1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>
110. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>
111. Deng C., Chen J., Chen X., Wang M., Nie Z., Yao S. Electrochemical detection of l-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. *Electrochimica Acta*. 2009; 54(12): 3298—3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.045>
112. Deng C., Chen J., Chen X.L., Xiao C., Nie Z., Yao S. Boron-doped carbon nanotubes modified electrode for electroanalysis of NADH. *Electrochemistry Communications*. 2008; 10(6): 907—909. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.015>
113. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>
114. Запороцкова И.В., Борознина Н.П., Борознин С.В., Дрючков Е.С., Бутенко Ю.В., Белоненко М.Б. Углеродные нанотрубки, допированные бором, как основа для двумерных фотонных кристаллов. Известия Российской

академии наук. Серия физическая. 2022; 86(6): 801—805. <https://doi.org/10.31857/S036767652206031X>

115. Борознин С.В., Запорожкова И.В., Перевалова Е.В., Поликарпов Д.И. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб. Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10. Инновационная деятельность. 2012; 6: 81—86.

116. Boroznin S.V., Zaporotzkova I.V., Boroznina N.P. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1967: 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012045>

117. Boroznin S.V., Zaporotzkova I.V., Boroznina E.V., Zaporotskov P.A., Davletova O.A. Migration processes on the

surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014; 5(1): 107—112. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?ws+how=paper&jrnid=nano&paperid=838&option_lang=eng

118. Zaporotzkova I.V., Boroznin S.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V., Boroznina N.P. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated boron-carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019; 64(1): 74—78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>

119. Muramatsu H., Kang C., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C., Kim J.H., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>

References

1. Agnoli S., Favaro M. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(14): 5002—5025. <https://doi.org/10.1039/C5TA10599D>

2. Putri L.K., Ong W.J., Chang W.S., Chai S.P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*. 2015; 358: 2—14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.177>

3. Zhang W., Wu L., Li Z., Liu Y. Doped graphene: synthesis, properties and bioanalysis. *RSC Advances*. 2015; 5(61): 49521—49533. <https://doi.org/10.1039/C5RA05051K>

4. Kröckel C., Preciado-Rivas M.R., Torres-Sanchez V.A., Mowbray D.J., Reich S., Hauke F., Chacon-Torres J.C., Hirsch A. Understanding the electron-doping mechanism in potassium-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(5): 2327—2337. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11370>

5. Hassani F., Tavakol H. Synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes from sulfur powder using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(8): 479—486. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1448793>

6. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(4): 218—225. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1428567>

7. Tavakol H., Mohammadi F. Synthesis of multi-walled phosphorus and sulfur codoped CNTs. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(11): 715—721. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1484731>

8. Tavakol H., Keshavarzipour F. Sulfur doped carbon nanotube as a potential catalyst for the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*. 2016; 6(67): 63084—63090. <https://doi.org/10.1039/C6RA11447D>

9. Saadat K., Tavakol H. Study of noncovalent interactions of end-capped sulfurdoped carbon nanotubes using DFT, QTAIM, NBO and NCI calculations. *Structural Chemistry*. 2016; 27(3): 739—751. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0616-6>

10. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and emerging applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427: 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>

11. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in car-

bon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>

12. Keru G., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*. 2015; 153: 323—332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>

13. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of a boron-doped carbon-nanotube-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

14. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Effect of in-situ boron doping on hydrogen adsorption properties of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(33): 18193—18204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.029>

15. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2017; 232: 156—163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.140>

16. Carroll D.L., Redlich P., Blase X., Charlier J.C., Curran S., Ajayan P.M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 1998; 81: 2332. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2332>

17. Yeh M.H., Leu Y.A., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Li T.J., Chang L.Y., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells: heteroatom doping level effect on triiodide reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2018; 375: 29—36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.041>

18. Yadav M.D., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Kinetic study of multiwalled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 377: 119895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.056>

19. Yadav M.D., Dasgupta K., Patwardhan A.W., Kaushal A., Joshi J.B. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 196: 91—103. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.10.050>

20. Peng S., Cho K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*. 2003; 3(4): 513—517. <https://doi.org/10.1021/nl034064u>
21. Wei P., Li X., He Z., Sun X., Liang Q., Wang Z., Fang C., Li Q., Yang H., Han J., Huang Y. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 422: 130134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130134>
22. Ha Y.M., Kim Y.O., Kim Y.N., Kim J., Lee J.S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 175: 107065. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107065>
23. Liang S., Niu H.Y., Guo H., Niu C.G., Liang C., Li J.S., Tang N., Lin L.S., Zheng C.W. Incorporating Fe₃C into B, N co-doped CNTs: Non-radical-dominated peroxymonosulfate catalytic activation mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 405: 126686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126686>
24. Zheng Y., Li C.Y., Qi L.H., Yuan H.R., Liu Y.F., Zhu C.L., Chen Y.J. Reduced graphene oxide-supported boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles for absorption of electromagnetic wave. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 865: 158967. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158967>
25. Luo H., Zhou X., Chen Q., Zhou J. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 259: 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>
26. Zhou Q., Wu J., Pan Z., Kong X., Cui Z., Wu D., Hu G. Pt supported on boron, nitrogen co-doped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(58): 33634—33640. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.056>
27. Ramadoss M., Chen Y., Hu Y., Li W., Wang B., Zhang X., Wang X., Yu B. Threedimensional Ni/Ni₃Fe embedded boron-doped carbon nanotubes nanochain frameworks as highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2020; 451: 227753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227753>
28. Muramatsu H., Kang C.S., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C.M., Kim J.H., Hong S., Kim Y.A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>
29. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354(6348): 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
30. Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Redlich P., Lambert J.M., Bernier P., Lefin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*. 1994; 266(5191): 1683—1685. <https://doi.org/10.1126/science.266.5191.1683>
31. Wang B., Ma Y., Wu Y., Li N., Huang Y., Chen Y. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*. 2009; 47(8): 2112—2115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.027>
32. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*. 1995; 243(1–2): 49—54. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)
33. Gai P.L., Odile S., McGuire K., Rao A.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Colliex C. Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2004; 14(4): 669—675. <https://doi.org/10.1039/b311696d>
34. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C., Parilla P.A., Jones K., Gennett T., Dillon A.C., Heben M.J. Synthesis and characterization of boron-doped single-wall carbon nanotubes produced by the laser vaporization technique. *Chemistry of Materials*. 2006; 18(10): 2558—2566. <https://doi.org/10.1021/cm060192i>
35. Lin Y., Wu S., Shi W., Zhang B., Wang J., Kim Y.A., Endo M., Su D.S. Efficient and highly selective boron-doped carbon materials-catalyzed reduction of nitroarenes. *Chemical Communications*. 2015; 51(66): 13086—13089. <https://doi.org/10.1039/C5CC01963J>
36. 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; 10(26): 12723—12733. <https://doi.org/10.1039/C8NR02323A>
37. Chiang W.H., Chen G.L., Hsieh C.Y., Lo S.C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Advances*. 2015; 5(13): 97579—97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
38. Leu Y.A., Yeh M.H., Lin L.Y., Li T.J., Chang L.Y., Shen S.Y., Li Y.S., Chen G.L., Chiang W.H., Lin J.J., Ho K.C. Thermally stable boron-doped multiwalled carbon nanotubes as a Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017; 5(1): 537—546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01895>
39. Ayala P., Rummeli M.H., Gemming T., Kauppinen E., Kuzmany H., Pichler T. CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. 2008; 245(10): 1935—1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879641>
40. Lyu S.C., Han J.H., Shin K.W., Sok J.H. Synthesis of boron-doped double-walled carbon nanotubes by the catalytic decomposition of tetrahydrofuran and triisopropyl borate. *Carbon*. 2011; 49(5): 1532—1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.012>
41. Tsiarkezos N.G., Ritter U., Thaha Y.N., Downing C., Szroeder P., Scharff P. Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid. *Microchimica Acta*. 2016; 183(1): 35—47. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1585-6>
42. Preston C., Song D., Taillon J., Cumings J., Hu L. Boron-doped few-walled carbon nanotubes: novel synthesis and properties. *Nanotechnology*. 2016; 27(44): 445601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445601>
43. Tomita K., Kawakami N., Aozasa A., Aida K., Ueno K. Synthesis of doped carbon nanotubes by CVD using NiB catalysts. 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference. *Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*; 2016: 198—199. <https://doi.org/10.1109/IITC-AMC.2016.7507730>
44. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J.B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized

using chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Science*. 2019; 207: 1341—1352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.030>

45. Laube P. Fundamentals: Doping: n- and p-semiconductors. *Semiconductor Technology from A to Z*. 2018: 1—3. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/doping/>

46. Wirtz L., Rubio A. Band structure of boron doped carbon nanotubes. In: *AIP Conference Proceedings*. 2003; 685(1): 402—405. <https://doi.org/10.1063/1.1628059>

47. Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds.). *Nanoscale materials for warfare agent detection: Nanoscience for security*. Springer; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6>

48. Rezania H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *International Journal of Modern Physics B*. 2015; 29(5): 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>

49. Williams G., Calvo J.A., Faili F., Dodson J., Obeloer T., Twitchen D.J. Thermal conductivity of electrically conductive highly boron doped diamond and its applications at high frequencies. In: *17th IEEE Intersociety conference on thermal and thermomechanical phenomenings in electronic systems (ITHERM)*. USA: IEEE; 2018: 235—239. <https://doi.org/10.1109/ITHERM.2018.8419493>

50. Zhao Y., Yang L., Chen S., Wang X., Ma Y., Wu Q., Jiang Y., Qian W., Hu Z. Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(4): 1201—1204. <https://doi.org/10.1021/ja310566z>

51. Yu X., Han P., Wei Z., Huang L., Gu Z., Peng S., Ma J., Zheng G. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*. 2018; 2(8): 1610—1622. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.007>

52. Viswanathan B., Sankaran M. Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*. 2009; 18(s2-3): 429—432. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.002>

53. Yurum Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(9): 3784—3798. <https://doi.org/10.1063/1.1514191>

54. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A.A. Bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 91: 838—860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>

55. Oh G.H., Park C.R. Preparation and characteristics of ricestraw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*. 2002; 81(3): 327—336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00171-5)

56. Wu H., Wexler D., Ranjbartoreh A.R., Liu H., Wang G. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010; 35(12): 6345—6349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.103>

57. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(1): 289—311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>

58. Balderas-Xicohtencatl R., Schlichtenmayer M., Hirscher M. Volumetric hydrogen storage capacity in metal-organic frameworks. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 578—582. <https://doi.org/10.1002/ente.201700636>

59. Pachfule P., Acharjya A., Roeser J., Langenhahn T., Schwarze M., Schomacker R., Thomas A., Schmid J. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of the American Chemical Society*. 2018; 140(4): 1423—1427. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11255>

60. Xu C., Hu M., Wang Q., Fan G., Wang Y., Zhang Y., Gao D., Bi J. Hyper-cross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane. *Dalton Transactions*. 2018; 47(8): 2561—2567. <https://doi.org/10.1039/C7DT04549B>

61. Wang L., Chen X., Du H., Yuan Y., Qu H., Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018; 427(A): 1030—1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>

62. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>

63. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.001>

64. Handuja S., Srivastava P., Vankar V.D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(8): 789—793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>

65. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chattopadhyay S., Chen K.-H. A first principles study of the optical properties of B_xC_y singlewall nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(7): 1482—1491. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.024>

66. Koretsune T., Saito S. Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2008; 9(4): 044203—044207. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044203>

67. Su W.S., Chang C.P., Lin M.F., Li T.L. Electronic structures and work functions of BC₃ nanotubes: a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(1): 014312—014317. <https://doi.org/10.1063/1.3602120>

68. Chaudhuri P., Ghosh A., Gusmão M.S., Mota C., Frota H.O. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*. 2017; 17(7): 957—961. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.005>

69. Jana D., Sun C., Chen L., Chen K. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(5): 565—635. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.003>

70. Jalili S., Jafari M., Habibian J. Effect of impurity on electronic properties of carbon nanotubes. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2008; 5: 641—645. <https://doi.org/10.1007/BF03246145>

71. Liu H.J., Chan C.T. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2002; 66: 115415—115416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115416>

72. Jana D., Chen L.C., Chen C.W., Chen K.H. On refractive index and reflectivity of B_xC_y single wall nanotubes: a

first principles approach. *Asian Journal of Physics*. 2007; 17: 105—109.

73. Liu X.M., Gutiérrez H.R., Eklund P.C. Electrical properties and far infrared optical conductivity of boron-doped single-walled carbon nanotube films. *Condensed Matter*. 2010; 22(33): 334223—334230. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334213>

74. An M., Wang H., Yuan Y., Chen D., Ma W., Sharshir S.W., Zhang X. Strong phonon coupling induces low thermal conductivity of one-dimensional carbon boron nanotube. *Surfaces and Interfaces*. 2022; 28: 101690. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101690>

75. Li X., Liang D., Wang C., Li Y. Insights into the peroxomonosulfate activation on boron-doped carbon nanotubes: Performance and mechanisms. *Chemosphere*. 2021; 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130058>

76. Sankaran M., Viswanathan B. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Carbon*. 2006; 44(13): 2816—2821. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.025>

77. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(8): 1628—1635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.011>

78. Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasamurthy S. Boron substituted carbon nanotubes – How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33(1): 393—403. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.042>

79. Ariharan A., Viswanathan B., Nandhakumar V. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016; 41(5): 3527—3536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.169>

80. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(24): 13406—13413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.019>

81. Liu P., Liang J., Xue R., Du Q., Jiang M. Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: a first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(51): 27853—27861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.019>

82. Ni M.Y., Zeng Z., Ju X. First-principles study of metal atom adsorption on the boron-doped carbon nanotubes. *Microelectronics Journal*. 2009; 40(4–5): 863—866. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.021>

83. Pukazhselvan D., Gupta B.K., Srivastava A., Srivastava O.N. Investigations on hydrogen storage behavior of CNT doped NaAlH₄. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 403(1–2): 312—317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.008>

84. Mishra P.R., Pukazhselvan D., Hudson M.S.L., Pandey S.K., Srivastava O.N. Hydrogen energy in Indian context and R&D efforts at Banaras Hindu University. *International Journal of Environmental Studies*. 2007; 64(6): 761—776. <https://doi.org/10.1080/00207230701775581>

85. Hudson M.S.L., Dubey P.K., Pukazhselvan D., Pandey S.K., Singh R.K., Raghubanshi H., Shahi R.R., Srivastava O.N. Hydrogen energy in changing environmental scenario: Indian context. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(17): 7358—7367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.107>

86. Liu Y., Ren Z., Zhang X., Jian N., Yang Y., Gao M., Pan H. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile ap-

plications. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 487—500. <https://doi.org/10.1002/ente.201700517>

87. Lin K.S., Mai Y.J., Li S.R., Shu C.W., Wang C.H. Characterization and hydrogen storage of surface-modified multiwalled carbon nanotubes for fuel cell application. *Nanomaterials*. 2012(special): 1—12. <https://doi.org/10.1155/2012/939683>

88. Bhatnagar A., Pandey S.K., Dixit V., Shukla V., Shahi R.R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Catalytic effect of carbon nanostructures on the hydrogen storage properties of MgH₂-NaAlH₄ composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(26): 14240—14246. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.179>

89. Kang J., Zhang S., Zhang Q., Wang Y. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2009; 48(14): 2565—2568. <https://doi.org/10.1002/anie.200805715>

90. Li Y.H., Hung T.H., Chen C.W. A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes. *Carbon*. 2009; 47(3): 850—855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.048>

91. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of boron-doped carbon nanotubes supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

92. Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N.B. Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane. *Carbon*. 2013; 57: 433—442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.016>

93. Galiote N.A., de Azevedo D.C., Oliveira O.N., Huguénin F. Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014; 118(38): 21995—22002. <https://doi.org/10.1021/jp5053584>

94. Katsounaros I., Schneider W.B., Meier J.C., Benedikt U., Biedermann P.U., Cuesta A., Auer A.A., Mayrhofer K.J.J. The impact of spectator species on the interaction of H₂O₂ with platinum – implications for the oxygen reduction reaction pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15: 8058—8068. <https://doi.org/10.1039/C3CP50649E>

95. Dai L., Xue Y., Qu Li, Choi H.J., Baek J.B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2015; 115(11): 4823—4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>

96. Yang L., Jiang S., Zhao Y.U., Zhu L., Chen S., Wang X., Wu Q., Ma J., Ma Y., Hu Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50(31): 7132—7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>

97. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multi-walled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.08.001>

98. Li T.J., Yeh M.H., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Leu Y.A., Tien T.C., Lo S.C., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators*

B-chemical. 2017; 248: 288—297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>

99. Wang S., Cochell T., Manthiram A. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012; 14(40): 13910—13913. <https://doi.org/10.1039/c2cp42414b>

100. Park S.J., Park J.M. Preparation and characteristic of platinum catalyst deposited on boron-doped carbon nanotubes. *Current Applied Physics*. 2012; 12(5): 1248—1251. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.057>

101. Cheng Y., Tian Y., Tsang S.W., Yan C. Ag nanoparticles on boron doped multi-walled carbon nanotubes as a synergistic catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2015; 174: 919—924. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.183>

102. Kou Z., Guo B., He D., Zhang J., Mu S. Transforming two-dimensional boron carbide into boron and chlorine dual-doped carbon nanotubes by chlorination for efficient oxygen reduction. *ACS Energy Letters*. 2018; 3(1): 184—190. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01133>

103. Talla J.A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B—condensed Matter*. 2012; 407(6): 966—970. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.120>

104. Adjizian J.J., Leghrib R., Koós A.A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner P., Grobert N., Llobet E., Ewels C.P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*. 2014; 66: 662—673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>

105. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(37): 18267—18271. <https://doi.org/10.1021/jp061766+>

106. Zhang Y., Zhang Y., Zhang D., Liu C. Novel chemical sensor for cyanides: borondoped carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(10): 4671—4674. <https://doi.org/10.1021/jp0602272>

107. Chen X., Chen J., Deng C., Xiao C., Yang Y., Nie Z., Yao S. Amperometric glucose biosensor based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Talanta*. 2008; 76(4): 763—767. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.023>

108. Deng C., Chen J., Chen X., Xiao C., Nie L., Yao S. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*. 2008; 23(8): 1272—1277. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.11.009>

109. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371—1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>

110. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method

for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>

111. Deng C., Chen J., Chen X., Wang M., Nie Z., Yao S. Electrochemical detection of l-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. *Electrochimica Acta*. 2009; 54(12): 3298—3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.045>

112. Deng C., Chen J., Chen X.L., Xiao C., Nie Z., Yao S. Boron-doped carbon nanotubes modified electrode for electroanalysis of NADH. *Electrochemistry Communications*. 2008; 10(6): 907—909. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.015>

113. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>

114. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V., Drychkov E.S., Butenko Yu.V., Belonenko M.B. Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2022; 86(6): 801—805. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S036767652206031X>

115. Boroznin S.V., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V., Polikarpov D.I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10. Innovatsionnaya deiatel'nost' = Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations*. 2012; 6: 81—86. (In Russ.)

116. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1967: 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012045>

117. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Zaporotskov P.A., Davletova O.A. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014; 5(1): 107—112. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?ws_how=paper&jrnid=nano&paperid=838&option_lang=eng

118. Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V., Boroznina N.P. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated boron-carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019; 64(1): 74—78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>

119. Muramatsu H., Kang C., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C., Kim J.H., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>

Информация об авторе / Information about the author

Борознин Сергей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Sergey V. Boroznin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science, Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2022; поступила после доработки 30.03.2022; принята к публикации 11.04.2022

Received 25 March 2022; Revised 30 March 2022; Accepted 11 April 2022