

УДК 681.586: 534.2

АКУСТОЭЛЕКТРОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ УНТ

А.С. ЧАШИНСКИЙ, В.В. БАРКАЛИН

*Белорусский национальный технический университет
пр. Независимости 65, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 12 мая 2012

Обсуждаются перспективы использования ориентированных массивов углеродных нанотрубок в химических сенсорах с акустическим информационным сигналом. Массивы рассматриваются как наноструктурированная дисперсная среда с межтрубочными молекулярными взаимодействиями, модулированными молекулами, адсорбированными в пространстве между трубками и изменяющими упругие свойства массива. Описаны адсорбционные свойства массивов. Показана возможность их нековалентной функциональной модификации. Обсуждается химическая чувствительность таких систем и способы достижения их селективности.

Ключевые слова: химические сенсоры, углеродные нанотрубки, адсорбция, функционализация, метод молекулярной динамики.

Введение

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к конструкциям современных химических сенсоров, являются высокая, вплоть до единичных молекул, чувствительность к контролируемым веществам, высокая селективность, т.е. слабая чувствительность к неконтролируемым веществам и другим физическим воздействиям окружающей среды, минимальное время срабатывания и обратимость реакции сенсора. Кроме того, требуется совместимость технологии изготовления сенсора с современными микро- и нано-технологическими процессами производства. Очевидно, что в этой связи наибольший интерес представляют разработки наносенсоров отдельных молекул на основе использования индивидуальных углеродных нанотрубок (УНТ), находящиеся в настоящее время на стадии лабораторных исследований [1]. Однако промышленное освоение таких сенсоров требует отработанных технологий разделения УНТ по размерам, числу слоев и хиральности, технологии локализации трубок на подложке и создания контактов к ним, новых методов снятия и обработки выходного сигнала.

С другой стороны, уже в настоящее время имеется достаточно отработанная технология нанесения горизонтально и вертикально ориентированных массивов углеродных нанотрубок на кремниевые подложки [2]. В этой связи представляется своевременной разработка химических сенсоров разного типа с чувствительными элементами на основе таких массивов, в том числе акустических и импедансных, по отечественной технологии. В данной работе, представляющей собой первую часть цикла, обсуждаются результаты моделирования адсорбционных свойств массивов УНТ.

Теоретический анализ

Работа акустоэлектронных химических сенсоров на объемных акустических волнах (ОАВ) основана на влиянии адсорбированных в газочувствительном слое молекул на его геометрические, электрические и упругие свойства, а также изменении массового нагружения ре-

зонансной структуры, несущей акустическую волну, при адсорбции. Эти эффекты приводят к изменению резонансной частоты акустического резонатора, определяющего выходной сигнал сенсора (рис. 1).



Рис. 1. Схема работы перспективных акустоэлектронных и импедансных сенсорных структур с чувствительным слоем на основе массивов углеродных нанотрубок

Для сенсоров на ОАВ связь между равновесным относительным изменением резонансной частоты сенсора и изменениями акустических свойств газочувствительного слоя дается соотношением:

$$\frac{\Delta f}{f} = \sum_{IJ} A_{IJ} \frac{\Delta C_{IJ}}{C_{IJ}} + B \frac{\Delta m}{m} + D \frac{\Delta h}{h}. \quad (1)$$

Здесь f – резонансная частота структуры, C_{IJ} – упругие модули чувствительного слоя, m – его поверхностная плотность, h – его толщина, A_{IJ} , B и D – параметры, зависящие от геометрических, кристаллографических и материальных параметров резонатора, ΔC_{IJ} , Δm , Δh – изменение указанных величин вследствие адсорбции. Для обычно используемых поликристаллических пористых и полимерных газочувствительных материалов характерное значение $\Delta f/f$ для частот ОАВ 10-100 МГц не превышает сотых долей процента [3].

Таким образом, для оценки перспектив акустоэлектронных химических сенсоров на основе массивов УНТ необходимо в первую очередь исследовать их адсорбционные свойства.

Результаты и обсуждение

Адсорбционные свойства массивов углеродных нанотрубок.

Многостенные УНТ (МУНТ) являются основным объектом в технологии создания массивов УНТ на различных подложках. Они представляют собой вложенные друг в друга одностенные УНТ, причем расстояние между стенками вложенных УНТ близко к межслоевому расстоянию в решетке графита 3.4 Å. Основным интерес для химической сенсорики представляют МУНТ диаметром до 10 нм, хотя могут быть использованы и МУНТ диаметром до 100 нм.

Одностенные УНТ в составе МУНТ могут обладать как соизмеримыми, так и несоизмеримыми периодами вдоль оси МУНТ. Моделирование методом молекулярной динамики (МД) с эффективным потенциалом ММ+ [4], который использовался во всех МД-вычислениях в данной работе, показывает, что существует корреляция между хиральностями одностенных

УНТ, составляющих МУНТ с минимальной энергией. В частности, для МУНТ $5 \times 5 @ 10 \times 10 @ 15 \times 15$ и $2 \times 7 @ 10 \times 10 @ 15 \times 15$ энергии связи различаются более чем в 4 раза, причем большая из них соответствует второй структуре, в то время как вариация оптимальных по энергии радиусов УНТ в их составе не превышает $\pm 0.2 \text{ \AA}$.

Особенностью сорбции газов на МУНТ является то, что межслоевое расстояние между УНТ в них слишком мало для проникновения в него даже двухатомных молекул. Поэтому молекулы газов адсорбируются на внешней и внутренней поверхностях изолированной МУНТ. Моделирование методом МД выявляет слабую зависимость энергии адсорбции от числа слоев МУНТ для широкого многообразия молекул (рис. 2).

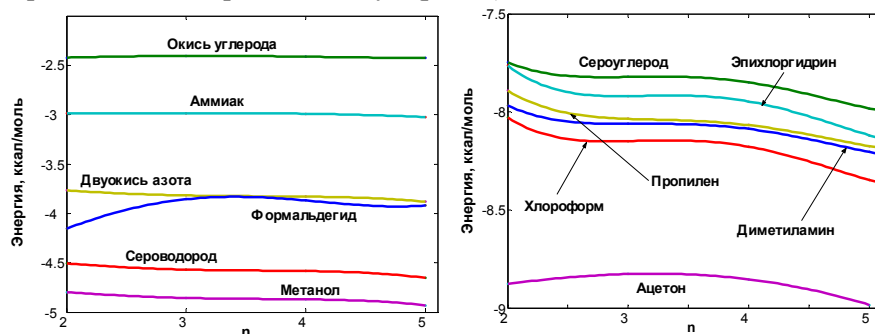


Рис. 2. Адсорбционные минимумы для внешней поверхности МУНТ с внешним диаметром 40 нм в зависимости от количества слоев трубки

При открытых концах УНТ молекулы газа могут также адсорбироваться на внутренних стенках трубки. При рассмотрении постепенного заполнения изолированной УНТ газовыми молекулами методом МД установлено, что сначала молекулы адсорбируются именно на внутренних стенках, образуя упорядоченные слои или спиральные структуры внутри УНТ, и лишь после этого начинают заполняться адсорбционные сайты на внешней поверхности и концах УНТ (рис. 3,а). Число внутренних слоев растет с ростом диаметра УНТ. Определялась адсорбционная емкость УНТ для различных газов, т.е. отношение максимального числа адсорбированных молекул к числу атомов нанотрубки. Адсорбционные емкости УНТ в зависимости от их диаметра для газов H_2 , O_2 и CO представлены на рис. 3,б.

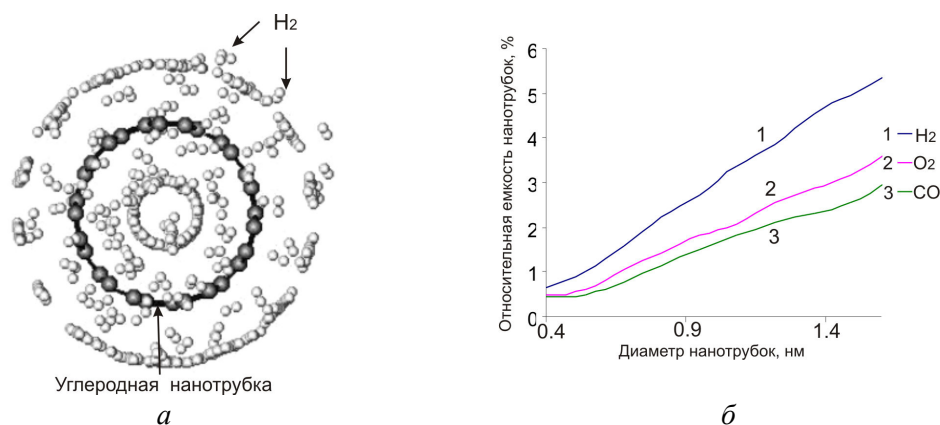


Рис. 3. Заполнение УНТ (7,7) молекулами водорода (а); адсорбционная емкость нанотрубок в зависимости от ее диаметра для адсорбции H_2 , O_2 и CO (б)

Для массивов параллельных УНТ методами МД проведен поиск локализации адсорбционных минимумов. Показано, что небольшие молекулы имеют адсорбционные минимумы не внутри нанотрубок массива, а в каналах между трубками, причем их глубина существенно превосходит энергии связи для физической адсорбции внутри трубок. Исследования проводились на массиве треугольной структуры из УНТ (10,10) длиной 50 \AA при минимальном расстоянии между трубками $3,4 \text{ \AA}$. На рис. 4,а представлены соответствующие зависимости энергии молекулы кислорода от координаты вдоль массива. Энергия молекул сильно зависит от минимального расстояния между трубками в массиве и при его уменьшении становится положительной, что соответствует отсутствию связанного состояния. На рис. 4,б представлены результаты рас-

чета адсорбции молекул кислорода, водорода и оксида углерода в канал массива УНТ (10,10) при минимальном расстоянии между трубками $3,0 \text{ \AA}$, показывающие отсутствие связанного состояния для СО и наличие потенциального барьера на входе в массив для всех молекул. Для тех же газов был произведен поиск минимального расстояния между трубками, при котором все еще происходит адсорбция в порах массива. Критическое расстояние составило $3,02 \text{ \AA}$ для СО, $2,83 \text{ \AA}$ для O_2 и $2,71 \text{ \AA}$ для H_2 . Данный эффект в принципе может быть использован для разделения различных молекул, т.е. массивы могут выступать в качестве молекулярных сит.

Функциональная модификация УНТ.

Функционализация УНТ через привитие молекулярных фрагментов основывается на способности некоторых атомов и радикалов образовывать химическую связь с атомами углерода нанотрубки, которые при этом меняют свое состояние гибридизации от sp^2 к sp^3 . При этом в нанотрубке нарушается ароматичность связей и они превращаются в чередующиеся одно- и двойные связи. Для локализации указанного дефекта необходимо использовать присоединение, например, атома водорода, в окрестность первой связи. При этом электронное состояние трубки меняется только в окрестности новой связи.

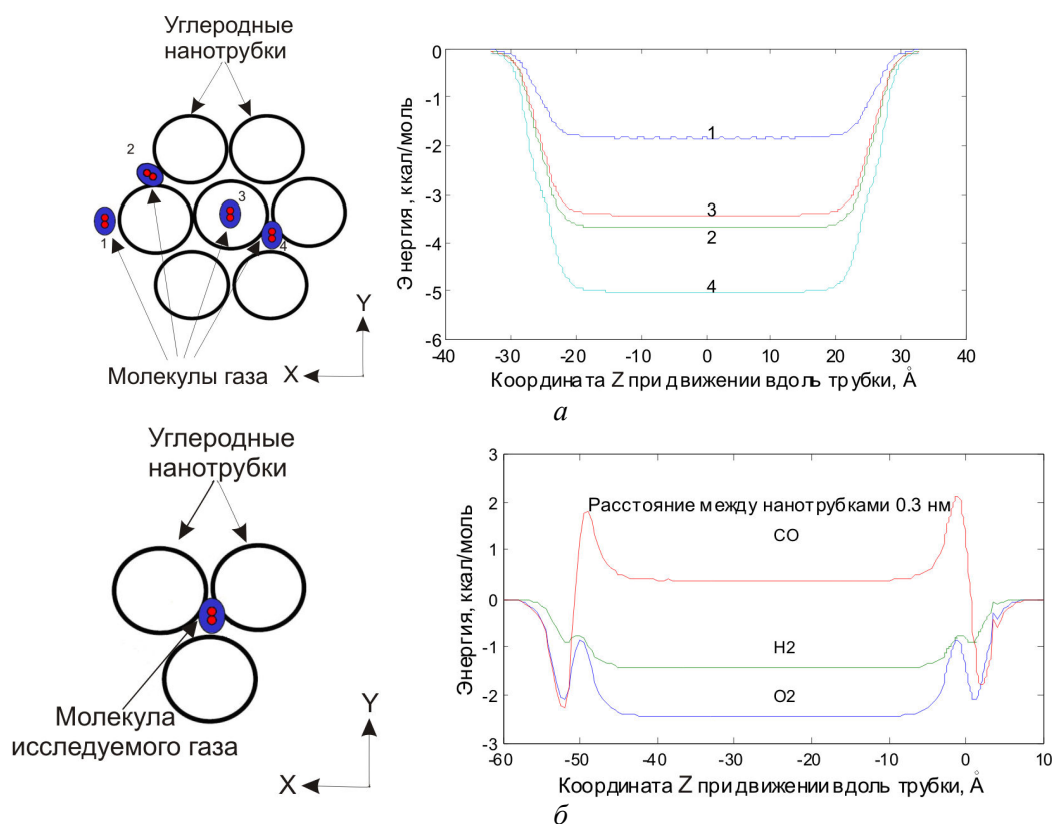


Рис. 4. Изменение энергии молекулы кислорода для указанных локализаций при минимальном расстоянии между трубками $3,4 \text{ \AA}$ (а); изменение энергии молекул кислорода, водорода и оксида углерода для указанной локализации при минимальном расстоянии между трубками $3,0 \text{ \AA}$ (б)

В качестве радикалов химической функционализации предлагается использовать карбоксильные ($-\text{COOH}$), карбонильные ($-\text{CO}$) или гидроксильные ($-\text{OH}$) группы, которые при этом могут являться частью более сложных молекулярных структур. В зависимости от условий и природы окислительного агента, могут также образовываться группы $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $=\text{O}$ [5]. Были выполнены квантово-механические вычисления взаимодействия группы $-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ с поверхностью УНТ, связь УНТ- $-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ локализована в центре модельного кластера, содержащего 96 атомов поверхности УНТ, граничащих со связью. Для локализации влияния гибридного дефекта к соседнему со связью атому углерода присоединялся атом водорода. Создание добавочной связи вызывает уменьшение энергии системы.

Рассмотрена также функционализация УНТ карбоксильной группой $-\text{COOH}$. Группа $-\text{COOH}$ вызывает местную деформацию на боковой стенке трубки, которая вызвана локальной

sp^3 -гибридизацией С–С связей (рис. 5,а). Изменение электронной плотности (рис. 5,б) указывает на создание ковалентной связи.

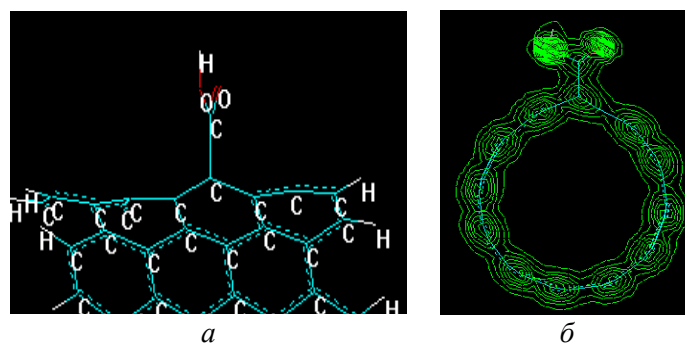
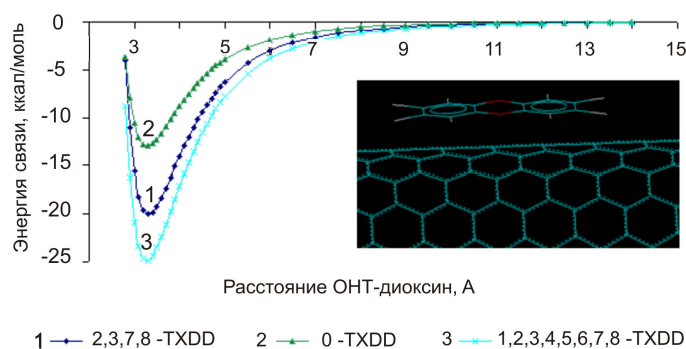


Рис. 5. Карбоксильная группа (а); контурная схема электронной плотности в функционализированной УНТ (б)

Образующаяся химическая связь радикалов-модификаторов с нанотрубками весьма прочна, что не всегда желательно с точки зрения десорбции газовых молекул и восстановления активности чувствительного слоя сенсоров. В этой связи представляет интерес модификация нанотрубок за счет физической адсорбции молекул, содержащих каркас из нескольких плоских бензольных колец, энергия связи которых с УНТ превышает 20 ккал/моль (~1 эВ). В частности, проведено моделирование адсорбции хлор-производных дибензодиоксина на УНТ (10,10). Диоксины в своей структуре содержат бензольные кольца, водород в которых частично или полностью замещен атомами галогенов. Определена зависимость энергии молекул диоксинов от расстояния до стенки нанотрубки при различном содержании хлора (рис. 6). С увеличением числа атомов хлора в составе молекулы ее энергия связи с УНТ растет. Моделирование длительного отжига системы диоксин-УНТ в воде при 295 К показало, что молекулы диоксина не отделяются от стенки УНТ.



1 — 2,3,7,8 -TXDD 2 — 0 -TXDD 3 — 1,2,3,4,5,6,7,8 -TXDD
Рис. 6. Зависимость энергии молекул хлор-производных дибензодиоксинов от расстояния до УНТ

Заключение

Рассмотрены адсорбционные свойства упорядоченных массивов УНТ, представляющих собой перспективный материал чувствительного слоя акустоэлектронных химических сенсоров. Методом молекулярной динамики определены положения адсорбционных минимумов в массивах и энергия связи молекул газа с массивом углеродных нанотрубок с учетом взаимодействия в адсорбированной фазе. Проведен комплекс расчетов адсорбции газов H_2 , O_2 и CO на одностенные углеродные нанотрубки. Установлена возможность управления специфичностью адсорбции газов на массиве углеродных нанотрубок за счет выбора геометрических и структурных параметров массива. Показано, что наибольшей вероятностью заполнения характеризуются межтрубные области массива нанотрубок, причем энергия связи молекул при физической сорбции в эти области в 1,5-2 раза превышает энергию связи на индивидуальных нанотрубках. Отмечено, что при расстояниях между нанотрубками в массиве, сравнимых с размерами адсорбированных молекул, последними образуется линейная цепочка. При больших рас-

стояниях адсорбционные молекулы образуют слои, параллельные поверхностям нанотрубок, ограничивающих их межтрубные области.

Исследована специфичность адсорбции и адсорбционная емкость массивов МУНТ в зависимости от числа слоев и геометрических параметров массивов. Для увеличения чувствительности и изменения селективности сенсоров определены перспективные молекулы спецификаторов адсорбции. В качестве перспективных спецификаторов адсорбции для химических сенсоров определены карбоксильная и аминная группы. Показано, что для достижения селективности и обратимости сенсорных структур следует использовать нековалентную функционализацию нанотрубок молекулами с бензольным каркасом.

ACOUSTIC-ELECTRONIC CHEMICAL SENSORS ON THE BASIS OF MODIFIED NANOTUBES ARRAYS: ADSORPTIVE PROPERTIES OF CNT ARRAYS

A.S. CHASHYNSKI, V.V. BARKALINE

Abstract

Perspectives of carbon nanotubes arrays in chemical sensors with acoustic information-carrying signal are discussed. The arrays are regarded as nanostructured disperse medium with intertube molecular interaction modulated by molecules adsorbed in the space among the tubes and changing elastic properties of the array. Adsorptive properties of the arrays are described. The possibility of their non-covalent functional modification is proved. Chemical sensitivity of such systems and ways of its selectivity rising are discussed.

Список литературы

1. *Li J., Nog H.T.* // Encyclopedia of nanosciences and Nanotechnology. 2001. Vol. 1. P. 591-601.
2. *Labunov V., Shulitski B., Prudnikava A. et al.* // Physica status solidi. 2011. Vol. 208, Iss. 2. P. 453-458.
3. *Dorozhkin L.M., Rozanov I.A.* // Journal of Analytical Chemistry. 2001. Vol. 56(5). P. 399-416.
4. *Burkert U., Allinger N.L.* // Washington, D.C.: ACS Monograph 177, 1982.
5. *Shelimov K., Esenaliev R., Rinzler A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 282, Iss. 5-6. P. 429-434.