

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 537.312+544.723

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136889>

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,

м. Київ, 01033, Україна

E-mail: borysyukviktor@gmail.com,

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

E-mail: hizhnyi@univ.kiev.ua

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний

Анотація. За допомогою теоретичного моделювання проаналізовано застосування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як матеріалів для резистивних сенсорів хроматного аніону CrO_4^{2-} , молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Проведено розрахунки електронної структури нелегованих, легованих бором або азотом ВНТ(5,5) з адсорбованими молекулами CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в наближенні молекулярного кластеру із застосуванням теорії функціоналу електронної густини (ТФГ). Розраховані енергії зв'язку та зміни зарядів адсорбентів проаналізовано в контексті застосування ВНТ як матеріалів для резистивних сенсорів. В розрахунках змодельовано вплив найбільш розповсюджених молекул атмосферного середовища (H_2O , N_2 та O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ. З'ясовано, що матеріали на основі легованих бором вуглецевих нанотрубок є перспективними для розробки резистивних сенсорів хроматного аніону CrO_4^{2-} і молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Для нелегованих та легованих азотом вуглецевих нанотрубок розрахунки передбачають, що матеріали на їх основі будуть придатними для детектування сполук CrO_4^{2-} та ZnCrO_4 .

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, хроматний аніон, електронна структура, адсорбція

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON NANOTUBES AS RESISTIVITY SENSORS OF CrO_4^{2-} MOLECULAR ANIONS

V. Borysiuk, S. Nedilko, Yu. Hizhnyi

Abstract. The use of the carbon nanotubes (CNTs) as working materials of resistivity sensors of CrO_4^{2-} anions, K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) molecular complexes is analyzed using results of theoretical modeling. The Density Functional Theory (DFT)-based geometry-optimized calculations of the electronic structure of undoped, B-, and N-doped CNT(5,5) with adsorbed CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) molecules are carried out within the molecular cluster approach. Binding energies and values of electronic charges transferred to adsorbents due to adsorption are calculated and analyzed in the context of application of CNTs as materials for resistive sensors. The influence of the most widely spread atmospheric molecules (H_2O , N_2 , O_2) on adsorption of CrO_4^{2-} anions on the surface of CNTs was modeled in the calculations. It was found that materials based on boron-doped carbon nanotubes are perspective for elaboration of resistivity sensors of CrO_4^{2-} anions, K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) molecular complexes. For undoped and nitrogen-doped carbon nanotubes, calculations predict that materials on their basis will be suitable for resistivity sensors of CrO_4^{2-} and ZnCrO_4 molecules.

Keywords: carbon nanotubes, chromate anion, electronic structure, adsorption

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНИОНОВ CrO_4^{2-}

В. И. Борисюк, С. Г. Неделько, Ю. А. Хижный

Аннотация. С помощью теоретического моделирования проанализировано применение углеродных нанотрубок (УНТ) как материалов для резистивных сенсоров хроматного аниона CrO_4^{2-} , молекулярных комплексов K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Проведены расчеты электронной структуры нелегированных, легированных бором или азотом УНТ(5,5) с адсорбированными молекулами CrO_4^{2-} , K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в приближении молекулярного кластера с применением теории функционала электронной плотности (ТФП). Рассчитанные энергии связи и изменения зарядов адсорбентов проанализированы в контексте применения УНТ как материалов для резистивных сенсоров. В расчетах смоделировано влияние наиболее распространенных молекул атмосферной среды (H_2O , N_2 и O_2) на адсорбцию анионов CrO_4^{2-} на поверхности УНТ. Выяснено, что материалы на основе легированных бором углеродных нанотрубок являются перспективными для разработки резистивных сенсоров хроматного аниона CrO_4^{2-} и молекулярных комплексов K_2CrO_4 и MCrO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Для нелегированных и легированных азотом углеродных нанотрубок расчеты показывают, что материалы на их основе будут пригодными для детектирования соединений CrO_4^{2-} та ZnCrO_4 .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, хроматный анион, электронная структура, адсорбция

1. ВСТУП

Відомо, що шестивалентний хром, Cr (VI), є дуже шкідливим для живих організмів. Такі іони хрому є, зокрема, канцерогенними, так як здатні модифікувати процес транскрипції ДНК у живих клітинах [1-4]. Крім того, сильна дія сполук, що містять Cr (VI), викликає нудоту, діарею, пошкодження нирок, печінки та шлунку, внутрішній крововилив, утворення виразки та дихальні проблеми [4-7]. Основні види діяльності людини, що сприяють збільшенню вмісту Cr (VI) в навколишньому середовищі, зокрема в атмосфері, є металургія, виробництво вогнетривкої цегли, гальванічне виробництво, спалювання палива та виробництво хімічних речовин, що містять Cr (VI), переважно хроматів та дихроматів, пігментів, триоксидів шестивалентного хрому тощо [8-10]. Тому, без сумніву, виробництво сенсорів та вивчення можливості створення нових ефективних сенсорів хроматних молекул є актуальною задачею сьогодення.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) інтенсивно вивчаються як перспективні матеріали для резистивних сенсорів [11-17]. Специфічні властивості матеріалів на основі ВНТ дозволяють розробляти ефективні резистивні сенсори з чутливістю в області ppb [14,18, 19] та надають кілька додаткових переваг, таких як відносно невеликий розмір, швидка реакція, висока оборотність при температурі навколишнього середовища та низьке енергоспоживання. Як було з'ясовано раніше, легування ВНТ домішками бору та азоту підвищує здатність ВНТ адсорбувати газоподібні молекули [16, 20-22]. Згадані результати викликали новий поштовх до легування бором і азотом ВНТ, як матеріалів, перспективних для створення нових резистивних сенсорів.

Теоретичне моделювання адсорбції молекул на поверхні ВНТ є потужним інструментом для розробки нових резистивних сенсорів, оскільки в такий спосіб можна передбачати ряд важливих фізико-хімічних властивостей сенсорних матеріалів. Шляхом подібних розрахунків можна отримати дані щодо можливої зміни заряду в системі «ВНТ-адсорбована молекула» [16, 21, 23, 24], а отже і зробити передбачення щодо можливої зміну

провідності вуглецевих нанотрубок, що адсорбували ті чи інше молекули [15].

В цій роботі представлено результати розрахунків електронної структури та аналізу характеристик адсорбції молекулярних аніонів CrO_4^{2-} , що входять до складу сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$), на поверхні нелегованих та легуваних бором/азотом вуглецевих нанотрубок типу ВНТ(5,5). Також було розглянуто вплив молекул реального навколишнього середовища (H_2O , N_2 , O_2) на адсорбцію молекулярних аніонів (МА) CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ. Розрахунки геометричної оптимізації проведено із використанням теорії функціоналу густини. Бор та азот, як домішки, було вибрано з урахуванням літературних даних, де показано, що ці домішки підсилюють адсорбційні властивості вуглецевих наноструктур щодо деяких видів молекул [25-27].

Результати розрахунків показали, що в усіх розглянутих випадках адсорбції молекулярні комплекси K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) утворюють водневі або ж ковалентні зв'язки із атомами поверхні вуглецевих нанотрубок. На основі одержаних результатів зроблено висновок, щодо принципової можливості створення резистивних сенсорів молекулярних аніонів CrO_4^{2-} використовуючи матеріал на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ-матеріал).

2. МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ

Вуглецеві нанотрубки в розрахунках було змодельовано за допомогою молекулярних кластерів. Кластери типу ВНТ (5,5) містять 210 атомів вуглецю, або, іншими словами, в розрахунках враховували 21 «кільце C_6 » уздовж осі трубки. Щоб компенсувати ефекти обірваних зв'язків C-C, 12 крайніх вуглецевих атомів кластеру були замінені атомами водню, що забезпечує формулу кластера $\text{C}_{210}\text{H}_{20}$. Такі заміни крайніх атомів вуглецю широко використовуються при наближеннях в комп'ютерному моделюванні ВНТ в рамках підходу молекулярних кластерів [28-30]. Для моделювання домішок бору (азоту), один атом вуглецю в центральному кільці « C_6 » кластера був заміщений атомом бору (азоту). Перед геометричною оптимізацією молекулярний комплекс K_2CrO_4

(MCrO_4) розміщувався на відстані $1,8 \text{ \AA}$ від атома бору (азоту) на поверхні ВНТ.

Розрахунки електронної структури проводилися методом теорії функціоналу густини (ТФГ) за допомогою програмного пакету Gaussian 09 [31], із врахуванням геометричної оптимізації положення атомних ядер. При розрахунках використано базисні набори *cc-pVDZ* (для атомів Ca, Cr та O), *cc-pVDZ-PP* (для атомів Zn та Pb) і *6-31G* (для решти атомів) та нелокальний кореляційний функціонал *B3LYP* [32, 33].

Енергії зв'язку було отримано як різницю розрахованих повних енергій із використанням наступного виразу:

$$E_b = E_{\text{CNT-B(N)-mol}} - E_{\text{CNT-B(N)}} - E_{\text{mol}},$$

де $E_{\text{CNT-B(N)-mol}}$ - повна енергія геометрично-оптимізованої системи «нанотрубка із адсорбованими молекулами», $E_{\text{CNT-B(N)}}$ - повна енергія геометрично-оптимізованої нанотрубки і E_{mol} повна енергія геометрично-оптимізованих молекул. Розраховане значення енергії зв'язку має бути від'ємним для стабільних адсорбційних конфігурацій.

Загальний заряд системи «нелегована ВНТ(5,5) + молекулярний комплекс» покладался в розрахунках рівний нулю, оскільки нелегована ВНТ вважається електрично нейтральною. В той же час, додаткові заряди, що дорівнюють $-1e$ ($1e$) було при розрахунках присвоєно системам, до складу яких входять ВНТ леговані бором (азотом). Взавши до уваги, що заряд «вільного» хроматного аніона становить $-2e$, заряд системи з нелегованим адсорбентом було змінено на $-2e$. Отже, додаткові заряди $-3e$ або $-1e$ було надано кластерам, легованих В або N, відповідно.

Заряд, переданий адсорбенту (ВНТ) Δq визначався шляхом обчислення змін заряду за Маллікеном аніона CrO_4^{2-} (заряд до адсорбції $-2e$) або молекулярного комплексу MCrO_4 (до адсорбції нейтральний) при його адсорбції на ВНТ.

Слід нагадати, що довжини реальних ВНТ значно перевищують їх діаметр на кілька порядків. Таким чином, ВНТ, змодельовані в кластерах, мають бути досить довгими, щоб гарантувати незначний вплив бічних поверхонь

в центральній області, де розташовані домішки бору чи азоту та адсорбовані молекули. Щоб перевірити, чи задовольняється ця умова, нами було проведено додаткові геометрично-оптимізовані розрахунки кластера ВНТ(5,5). Встановлено, що при видаленні двох крайніх вуглецевих «кілець» з обох боків застосованого нами кластера ВНТ(5,5) відбуваються незначні зміни (в межах 0,3%) відстані С-С в центральних областях кластерів.

Із геометрично-оптимізованих розрахунків були отримані наступні характеристичні параметри розмірів нелегованого кластера ВНТ(5,5): відстань вздовж осі нанотрубки між крайніми C_6 «кільцями» $\sim 24,7 \text{ \AA}$, відстань між крайніми H_6 «кільцями» (довжина кластера) $\sim 26,5 \text{ \AA}$, усереднена відстань між «протилежними» ядрами в центральному C_6 «кільці» (діаметр кластера) $\sim 6,8 \text{ \AA}$.

Нами також було змодельовано вплив молекул реального навколишнього середовища (H_2O , N_2 , O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ(5,5). За стартове положення хроматного аніона на поверхні ВНТ(5,5) було взято оптимізоване положення атомних ядер адсорбованої конфігурації. Перед геометричною оптимізацією на поверхні ВНТ(5,5) на відстані $2,5 \text{ \AA}$ від хроматного аніона було розміщено молекулу H_2O . Після отримання оптимізованої конфігурації ВНТ(5,5)- CrO_4^{2-} - H_2O біля хроматного аніона було розміщено ще одну молекулу H_2O . Такий порядок дій продовжувався доки навколо хроматного аніона не розміщувалося шість молекул H_2O . Таке ж моделювання реального середовища ми застосували і для випадку молекул N_2 та O_2 .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ВПЛИВ КАТІОНІВ НА АДСОРБЦІЮ АНІОНІВ CrO_4^{2-}

Розраховані енергії зв'язку, заряди передані адсорбенту та найменші відстані між адсорбатом та ВНТ(5,5) в оптимізованому стані представлені в таблиці 1. Відповідні оптимізовані структури представлені на Рис.1. Важливим є формулювання критерію визначення адсорбційної здатності, а отже, і перспективності ВНТ-матеріалу для

створення резистивних сенсорів розглянутих молекулярних комплексів. В роботах [15,16,24,34-36] результати розрахунків адсорбції декількох типів молекул на поверхні ВНТ було проаналізовано з погляду потенційного застосування ВНТ-матеріалів для створення резистивних сенсорів і визначено бажані для цього діапазони енергій зв'язку та зарядів. За результатами цього аналізу було зроблено висновок, що якщо енергії зв'язку лежать в проміжку від -0.70 до -2.74 eV, а заряд, переданий адсорбенту знаходиться в діапазоні від $|0.121|$ до $|0.328|$ e, то такий ВНТ- матеріал є придатним для розробки резистивних сенсорів відповідних молекул. Варто зазначити, що цей діапазон енергій зв'язку відповідає діапазону ковалентних зв'язків.

3.1.1. НЕЛЕГОВАНІ НАНОТРУБКИ

Енергія зв'язку для хроматного аніона, адсорбованого на поверхні нелегрованої ВНТ складає -4.71 eV. Мінімальна відстань між хроматним аніоном та атомом вуглецю поверхні ВНТ(зв'язок O-C) складає 1.44 Å. Це значення досить близьким до типового (за літературними даними) значення довжини ковалентного зв'язку - 1.42 Å [37, 38]. Знайдена величина заряду переданого адсорбенту Δq становить $|-0.9|$ e (див Табл. 1). Зазначимо, що значення енергій зв'язку та Δq дещо перевищують діапазон величин характерних для формування ковалентного зв'язку між адсорбатом та адсорбентом, але ж це не погіршує ситуацію в плані детектування факту адсорбції хроматного аніона, так як може призвести тільки до ще більших змін

Таблиця 1.

Розраховані енергії зв'язку (E_b), заряди передані адсорбенту (Δq) від аніона CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) і між'ядерні відстані (Å).

Тип домішки	Конфігурація	E_b	Δq (e)	R^{min} (тип зв'язку)
нелегований	ВНТ(5,5)- CrO_4^{2-}	-4.71	-0.9	1.44(C- O)
	ВНТ(5,5)- K_2CrO_4	-0.43	0.03	2.84 (C- O)
	ВНТ(5,5)- CaCrO_4	-0.8	0.19	2.96 (C-Ca)
	ВНТ(5,5)- ZnCrO_4	-1.46	0,3	2.13 (C- Zn)
	ВНТ(5,5)- PbCrO_4	-0,33	0,16	3.05(C- Pb)
легований бором	ВНТ(5,5)-B- CrO_4^{2-}	-2.3	-0.64	1.48 (B-O)
	ВНТ(5,5)-B- K_2CrO_4	-1.65	-0.19	1.56 (B-O)
	ВНТ(5,5)-B- CaCrO_4	-1.57	0.12	1.61 (B-O)
	ВНТ(5,5)-B- ZnCrO_4	-1,85	0.47	1.57 (B-O)
	ВНТ(5,5)-B- PbCrO_4	-0,7	-0.17	1.61 (B-O)
легований азотом	ВНТ(5,5)-N- CrO_4^{2-}	-6.68	-1.12	1.52 (O-N)
	ВНТ(5,5)-N- K_2CrO_4	-0.76	-0.05	2.73 (O- C)
	ВНТ(5,5)-N- CaCrO_4	-0.61	0.14	2.88 (C-Ca)
	ВНТ(5,5)-N- ZnCrO_4	-1,17	0.29	2.13 (Zn-C)
	ВНТ(5,5)-N- PbCrO_4	-0,26	0.1	3.06 (O-N)

опору ВНТ. Тому значення наведених вище величин, що характеризують адсорбцію CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ, дозволяють говорити щодо перспективності ВНТ-матеріалу для створення резистивних сенсорів молекул CrO_4^{2-} .

Очевидно, що в реальному повітряному середовищі заряджений аніон CrO_4^{2-} може приєднати деякі катіони. Як можливі варіанти ми розглянули такі: приєднання двох катіонів K^+ або ж одного катіона M^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$ та Pb)

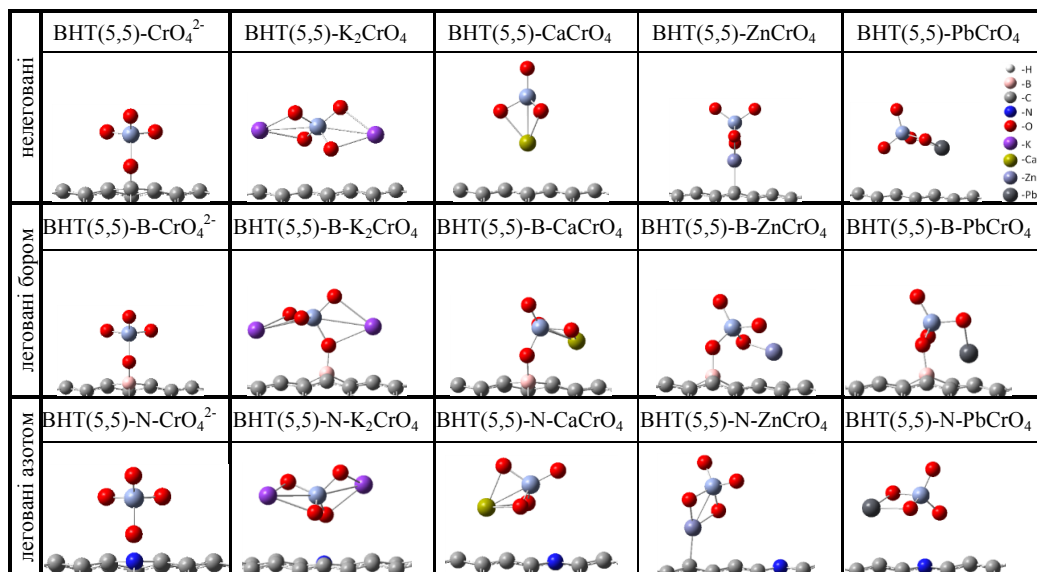


Рис. 1. Геометрично оптимізовані структури нелегованих, легованих бором або азотом вуглецевих нанотрубок типу ВНТ(5,5) із адсорбованими аніонами CrO₄²⁻ та молекулярними комплексами K₂CrO₄ і MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb).

(Такий розгляд відповідає випадкам адсорбції молекулярних комплексів K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb)).

Проаналізувавши, в цілому, отримані результати щодо енергії зв'язку, мінімальної відстані «адсорбент – адсорбат» та заряду переданого адсорбенту Δq , які представлено в Табл.1, можна дійти висновку, що згадані катіони значно послаблюють зв'язок між хроматним аніоном та ВНТ. Однак, тут є певні особливості, які далі і розглянемо детальніше. Наші розрахунки показали, що енергії зв'язку адсорбованих молекулярних комплексів K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb) із ВНТ(5,5) знаходяться в проміжку від -0,3 до -1,46 еВ (див. Табл. 1). Як відомо, значення енергій зв'язку від -0,1 до -0,6 еВ є типовими для водневого зв'язку [39]. Таким чином, значення енергії зв'язку для конфігурацій з молекулярними комплексами K₂CrO₄ та PbCrO₄ потрапляють до діапазону, що є характерним для досить слабких зв'язків - водневих. Конфігурації ВНТ(5,5) - CaCrO₄ та ВНТ(5,5) - ZnCrO₄ мають величину енергії зв'язку -0,8 та -1,46 еВ, відповідно, що належать до діапазону енергій більш сильних зв'язків – ковалентних [38]. У випадку молекулярних комплексів MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb) мінімальною є відстань між атомом вуглецю ВНТ(5,5) та Ca, Zn або ж Pb.

Для кластерів K₂CrO₄-ВНТ(5,5) мінімальну відстань утворюють атомом О молекулярного комплексу та найближчий атом С вуглецевої нанотрубки. Як бачимо (Табл. 1), значення мінімальної відстані від адсорбованого молекулярного комплексу до ВНТ(5,5) знаходяться в діапазоні від 2,13 до 3,05 Å. Типові ж для ковалентних зв'язків відстані О-С, Са-С, Zn-С та Pb-С становлять 1,42 Å, 2,35 Å, 1,96 Å та 2,24 Å, відповідно [37, 40]. Отже, приходимо до висновку, що тільки мінімальна відстань Zn-С, зі значенням 2,13 Å, є досить близькою до типового для ковалентного зв'язку значення.

Таким чином, розглянувши результати розрахунку енергій зв'язків та мінімальних відстаней для конфігурацій ВНТ(5,5) - [K₂CrO₄ та MCrO₄ (M = Ca, Zn, Pb)] приходимо до висновку, що енергії зв'язку та мінімальні відстані для випадків із катіонами К, Са та Рb не відповідають значенням, типовим для ковалентних зв'язків. Однак, для конфігурації ВНТ(5,5)-ZnCrO₄ значення енергії зв'язку та мінімальної відстані є типовими для ковалентних зв'язків. Щодо заряду переданого адсорбенту Δq , то бачимо (Табл. 1), що його величина є в проміжку від |0,03| до |0,3| е. Отже, формально, тільки конфігурація ВНТ(5,5)- K₂CrO₄ ($\Delta q = 0,03$) не потрапляє у вище зазначений діапазон зарядів, придатних

для створення резистивних сенсорів. Однак, взявши до уваги значення енергії зв'язку, мінімальної відстані та Δq в сукупності, то із впевненістю можна вести мову щодо перспективності ВНТ-матеріалу для створення резистивних сенсорів сполуки ZnCrO_4 .

3.1.2. НАНОТРУБКИ ЛЕГОВАНІ БОРОМ

Для випадку адсорбції хроматного аніона CrO_4^{2-} на поверхні вуглецевої нанотрубки легованої бором (ВНТ(5,5)-В) ми маємо значення енергії зв'язку -2.3 еВ при мінімальній відстані між хроматним аніоном та поверхнею ВНТ(5,5)-В - 1.48 Å (тип зв'язку: В-О). Із отриманих результатів можна зробити висновок, що у випадку адсорбції легованою трубкою, ВНТ(5,5)-В, зв'язок між хроматним аніоном та трубкою послаблюється у порівнянні із нелегованою ВНТ (див. вище). Однак, значення енергій зв'язку та мінімальної відстані і в цьому випадку є також типовими для ковалентних зв'язків [39]. Разом із тим, досить велике значення одержаної величини Δq ($|-0.64|$ е) свідчить, що ефективність сенсорних ВНТ-матеріалів по відношенню до CrO_4^{2-} не буде знижуватися при легуванні бором.

Для випадку адсорбції молекулярних комплексів K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) на поверхні легованих бором вуглецевих нанотрубок отримуємо іншу закономірність. Як бачимо, легування бором посилює зв'язок між ВНТ(5,5)-В та молекулярним комплексом K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в порівнянні з нелегованими вуглецевими нанотрубками. Тепер перейдемо до детальнішого розгляду змін. В цьому випадку енергія зв'язку між молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-В знаходиться в проміжку від $-0,7$ до $-1,8$ еВ. Дані значення енергій зв'язку в загальному мають вищі значення порівнюючи енергії зв'язку з нелегованими кластерами. В усіх випадках значення E_b попадають до діапазону енергій ковалентного зв'язку [38]. Таким чином, легування бором призводить до утворення хімічного зв'язку між трубкою та молекулярним комплексом K_2CrO_4 , або ж MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Найменші відстані від адсорбованої молекули до ВНТ(5,5)-В мають менші значення у порівнянні зі значеннями для нелегованих ВНТ. В усіх випадках ад-

сорбції молекулярних комплексів на поверхні ВНТ(5,5)-В мінімальною є відстань між атомом О молекулярного комплексу та атомом В трубки ВНТ(5,5)-В. При цьому, мінімальна відстань від адсорбату до ВНТ(5,5)-В лежить в діапазоні від $1,56$ до $1,61$ Å (ці значення є досить близькими до літературних даних щодо довжини ковалентного зв'язку В-О (1.37 Å) [37]). Значення Δq знаходяться в діапазоні від $|0,12|$ до $|0,47|$ е. Тобто, деякі із цих значень Δq є позитивними (випадки ВНТ(5,5)-В- K_2CrO_4 та ВНТ(5,5)-В- PbCrO_4). Найбільшою ($0,47$ е), з поміж розглянутих випадків, величина переданого заряду Δq для системи ВНТ(5,5)-В- ZnCrO_4 .

Таким чином, енергії зв'язку та значення заряду переданого адсорбенту Δq задовольняють критерію придатності легованих бором вуглецевих нанотрубок для розробки резистивних сенсорів молекулярних аніонів CrO_4^{2-} . І крім того, легування бором має посилювати ефективність сенсорів на основі ВНТ-матеріалів по відношенню до сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

3.1.3. НАНОТРУБКИ ЛЕГОВАНІ АЗОТОМ

Для адсорбції хроматного аніона CrO_4^{2-} на поверхні легованої азотом вуглецевої нанотрубки (ВНТ(5,5)-N) ми отримали значення енергії зв'язку -6.68 еВ при 1.52 Å мінімальній відстані N-О між хроматним аніоном та ВНТ(5,5)-N. Отже, легування нанотрубки азотом (система ВНТ(5,5)-N) посилює зв'язок між молекулярним аніоном та трубкою у порівнянні із нелегованою ВНТ. Дані Табл. 1 показують, що значення енергій зв'язку та мінімальної відстані є типовими для ковалентних зв'язків [38], а величина Δq становить $|-1.12|$ е. Останнє значення є більшим, якщо порівнювати із нелегованими нанотрубками, а отже це буде сприяти підвищенню ефективності сенсорних ВНТ-матеріалів легованих азотом по відношенню до CrO_4^{2-} .

Однак, як показують розрахунки, легування азотом майже не змінює силу зв'язку між ВНТ(5,5)-N та сполуками K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) у порівнянні із випадком нелегованих ВНТ. Енергії зв'язку між адсорбованим молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-N знаходиться в проміжку від $-0,3$ до $-1,2$ еВ. Таким чином величина

енергії зв'язку для конфігурації ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ та ВНТ(5,5)-N-CaCrO₄ потрапляє в діапазон типових водневих зв'язку. Значення енергій зв'язку для конфігурації ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ та ВНТ(5,5)-N-ZnCrO₄ (-0.76 та -1,17eV відповідно) потрапляють в діапазон ковалентних зв'язків. Мінімальні відстані між молекулярним комплексом та ВНТ(5,5)-N знаходяться в проміжку від 2,13 до 3,06 Å. Як бачимо, тільки мінімальна відстань Zn-C, зі значенням 2,13 Å, є досить близькою до типового значення для ковалентного зв'язку. Тобто, для конфігурації ВНТ(5,5)-N-ZnCrO₄ значення енергії зв'язку та мінімальної відстані відповідають значенням типовим для ковалентних зв'язків. Такий же висновок було зроблено нами і для випадку з нелегованими вуглецевими нанотрубками (див. пункт 1.1). Для адсорбованих молекулярних комплексів МCrO₄ мінімальною є відстань між їх атомами Ca/Zn та атомом С трубки ВНТ(5,5)-N. Для кластера ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ на мінімальній відстані знаходяться атом О молекулярного кластера та атом N легованої ВНТ. І тільки у випадку ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ на мінімальній відстані лежать атом О молекулярного кластера та атом С вуглецевої нанотрубки.

Значення заряду переданого адсорбенту відповідає проміжку від |-0,05| до |0,29| e. Для конфігурацій ВНТ(5,5)-N-K₂CrO₄ та ВНТ(5,5)-N-PbCrO₄ Δq для молекулярних комплексів K₂CrO₄ та PbCrO₄ мають величину |-0,05| e та |0,1| e відповідно. Такі значення є недостатніми щоб можна було вести мову стосовно перспективності створення резистивних сенсорів на основі легованих азотом ВНТ-матеріалів комплексів K₂CrO₄ та PbCrO₄ за вище згаданим критерієм.

Таким чином, можна зробити висновок, що легування азотом підсилює адсорбцію аніонів CrO₄²⁻ ВНТ-матеріалами, однак таке легування не покращує адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок щодо молекулярних комплексів K₂CrO₄, CaCrO₄ та PbCrO₄. Проаналізувавши значення енергії зв'язку, мінімальної відстані та заряду переданого адсорбенту, можна дійти висновку, що леговані азотом ВНТ є перспективні тільки для детектування сполуки ZnCrO₄.

3.2. АНАЛІЗ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛ H₂O, O₂ ТА N₂ НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛ CrO₄²⁻ ПОВЕРХНЕЮ ВУГЛЕЦЕВОЇ НАНОТРУБКИ.

Найбільш розповсюдженими молекулами в атмосфері є молекули H₂O, O₂ та N₂. Тому далі розглянемо вплив молекул H₂O, O₂ та N₂ на величину заряду, переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки. Якщо вплив молекул H₂O, O₂ та N₂ стосовно зміни величини переданого заряду від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки, виявиться незначним, то можна буде говорити щодо реальності використання досліджуваних резистивних сенсорів для детектування хроматних аніонів в середовищі, де існує велика кількість молекул H₂O, O₂ або ж N₂.

Геометрично оптимізовані структури конфігурацій ВНТ(5,5)-CrO₄²⁻ із доданими молекулами (H₂O, O₂ та N₂) навколо хроматного аніона можна побачити на Рис. 2. На Рис. 3 зображено залежності величини заряду, переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки, від кількості молекул навколо адсорбованого хроматного аніона. Як видно, кожна наступна молекула H₂O або ж O₂, додана до конфігурації ВНТ(5,5)-CrO₄²⁻ зменшує величину заряду, що передається до вуглецевої нанотрубки. Очевидно, що при поступовому збільшенні кількості молекул навколо адсорбованого хроматного аніона величина переданого заряду має слабкіше змінюватися з кожною наступною доданою молекулою (вийти на насичення), оскільки такі додані молекули знаходяться на щоразу більшій відстані до аніона, і відповідно, матимуть менший ефективний вплив на область адсорбції. Така тенденція спостерігається і для випадків оточення хроматного аніона молекулами H₂O та O₂ – зміна заряду щоразу стає меншою при додаванні кожної наступної молекули (див. Рис. 3). Однак в обох випадках, навіть при оточенні шістьма молекулами, величина переданого заряду залишається цілком суттєвою (перевищує |-0,7| e), щоб вести мову стосовно ефективності ВНТ-матеріалів для резистивних методів детектування.

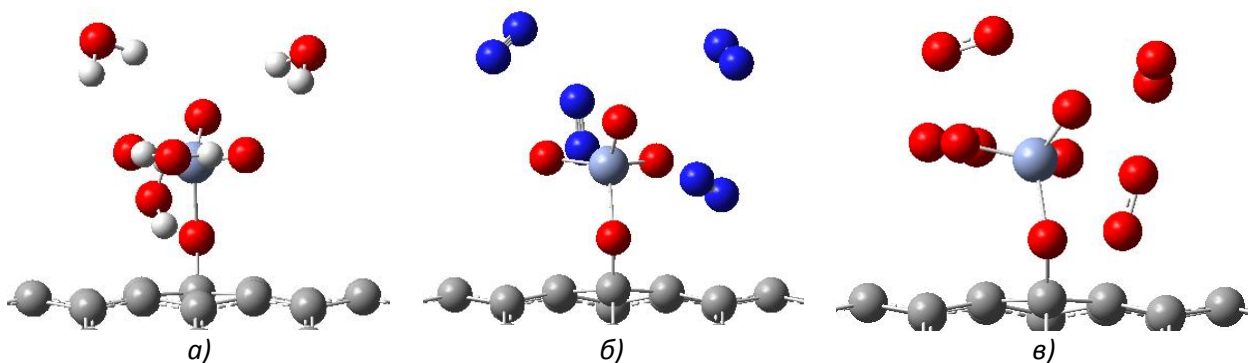


Рис. 2. Геометрично оптимізовані структури ВНТ(5,5) із чотирма молекулами H_2O (а), N_2 (б) та O_2 (в) та адсорбованим хроматним аніоном CrO_4^{2-} .

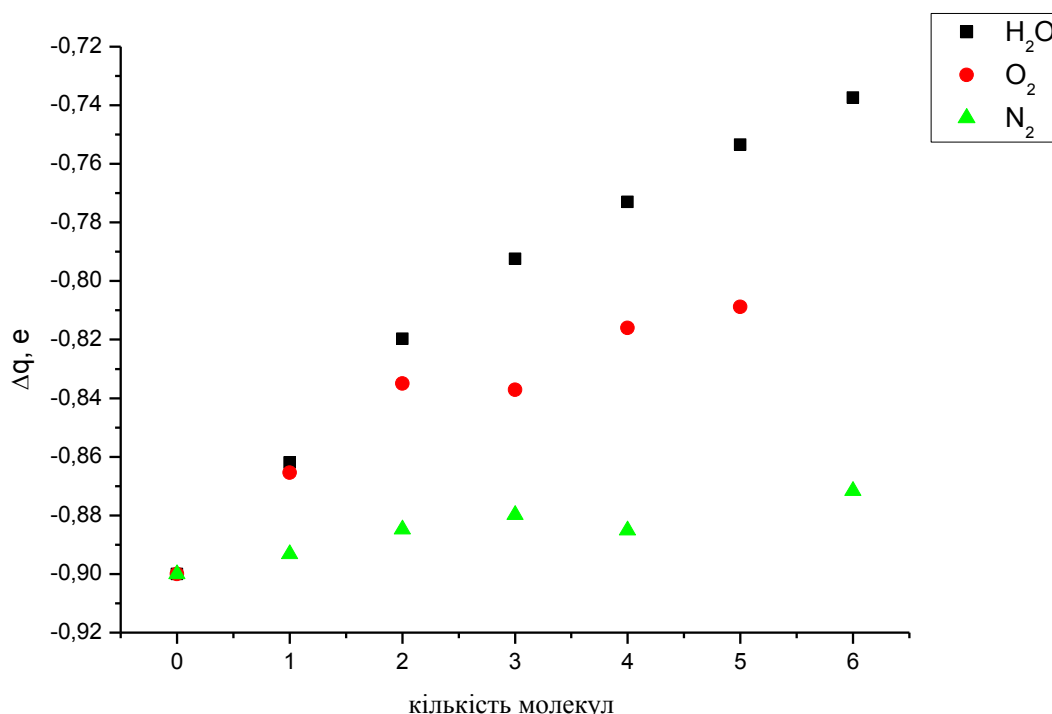


Рис. 3. Залежність величини заряду, переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до ВНТ(5,5), від кількості молекул H_2O (квадрати), O_2 (кілця) та N_2 (трикутники).

Вплив молекул N_2 на величину заряду, що передається до вуглецевої нанотрубки, практично не залежить від їх кількості. Навіть при додаванні 6 молекул ми спостерігаємо незначні зміни у величині заряду, переданого від хроматного аніона до ВНТ.

Отже, з наведених результатів розрахунків можна зробити висновок, що оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду переданого від хроматного аніона до вуглецевої нанотрубки в результаті

адсорбції. І тому, вуглецеві нанотрубки мають бути перспективними для детектування хроматних аніонів в середовищі, де існує значна кількість молекул H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі близькому за складом до земної атмосфери.

4. ВИСНОВКИ

З'ясовано, що нелеговані та леговані азотом ВНТ є перспективними для детектування

молекулярних комплексів $ZnCrO_4$, однак адсорбційна здатність таких матеріалів щодо сполук K_2CrO_4 і $MCrO_4$ ($M = Ca, Pb$) є недостатньою для створення ефективних сенсорів. Легування бором може підсилити ефективність сенсорних матеріалів на основі ВНТ стосовно сполук K_2CrO_4 та $MCrO_4$ ($M = Ca, Zn, Pb$).

Оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до вуглецевої нанотрубки в результаті адсорбції, тому, ВНТ є перспективними матеріалами для детектування хроматних аніонів в середовищі із значною концентрацією H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі із компонентами характерними для земної атмосфери.

Результати проведених розрахунків дозволяють зробити висновок, що вуглецеві нанотрубки є перспективними матеріалами для створення резистивних сенсорів аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів на їх основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Ghashghaee, M., Farzaneh, V. Removal of Cr (VI) Species from Aqueous Solution by Different Nanoporous Material // *Iranian Journal of Toxicology*, 10(6), pp. 15-21 (2016).
- [2]. Tytlak, A., Oleszczuk, P., Dobrowolski, R. Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions // *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), pp. 5985-5994 (2015).
- [3]. Pandey, P. K., Sharma, S. K., Sambi, S. S. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX // *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(2), pp. 395-404 (2010).
- [4]. Dula, T., Siraj, K., Kitte, S. A. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically activated carbon prepared from locally available waste of bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*) // *ISRN Environmental Chemistry*, 2014. (2014). DOI: 10.1155/2014/438245
- [5]. Salunkhe, B., Raut, S. J. Removal of heavy metal Ni(II) and Cr(VI) from aqueous solution by scolecite natural zeolite // *International Journal of Chemical Sciences*, 10(2), pp. 1133-1148. (2012).
- [6]. Shouman, M. A., Fathy, N. A., Khedr, S. A., Attia, A. A. Comparative biosorption studies of hexavalent chromium ion onto raw and modified palm branches // *Advances in Physical Chemistry*, 2013. (2013). DOI: 10.1155/2013/159712
- [7]. Satapathy, D., Natarajan, G. S., Patil, S. J. Adsorption characteristics of chromium (VI) on granular activated carbon // *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52(1), pp. 35-44 (2005).
- [8]. Kotaś, J., Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // *Environmental pollution*, 107(3), pp. 263-283 (2000).
- [9]. Saha, B., Orvig, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents // *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23-24), pp. 2959-2972. (2010).
- [10]. Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S. Chromium toxicity in plants // *Environment international*, 31(5), 739-753 (2005).
- [11]. Fam, D. W. H., Palaniappan, A., Tok, A. I. Y., Liedberg, B., Moochhala, S. M. A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(1), pp. 1-7 (2011).
- [12]. Mittal, M., Kumar, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, pp. 349-362 (2014).
- [13]. Lee, K., Scardaci, V., Kim, H. Y., Hallam, T., Nolan, H., Bolf, B. E., Duesberg, G. S. Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, pp. 571-575 (2013).
- [14]. Mendoza, F., Hernández, D. M., Makarov, V., Febus, E., Weiner, B. R., Morell, G. Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, pp. 227-233 (2014).
- [15]. Adjizian, J. J., Leghrib, R., Koos, A. A., Suarez-Martinez, I., Crossley, A., Wagner, P., Ewels, C. P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon*, 66, pp. 662-673 (2014).
- [16]. Bai, L., Zhou, Z. Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH_3 and NO_2 sensors // *Carbon*, 45(10), pp. 2105-2110 (2007).
- [17]. Wang, Y., Yeow, J. T. A review of carbon

nanotubes-based gas sensors // *Journal of Sensors*, 2009. Article ID 493904, 24. (2009).

[18]. Ueda, T., Katsuki, S., Takahashi, K., Narges, H. A., Ikegami, T., Mitsugi, F. Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature // *Diamond and Related Materials*, 17(7-10), pp. 1586-1589 (2008).

[19]. Kauffman, D. R., Star, A. Carbon nanotube gas and vapor sensors // *Angewandte Chemie International Edition*, 47(35), pp. 6550-6570 (2008).

[20]. Talla, J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors // *Physica B: Condensed Matter*, 407(6), pp. 966-970 (2012).

[21]. Zhou, Z., Gao, X., Yan, J., Song, D. Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations // *Carbon*, 44(5), pp. 939-947 (2006).

[22]. Peng, S., Cho, K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors // *Nano Letters*, 3(4), pp. 513-517 (2003).

[23]. Villalpando-Paez, F., Romero, A. H., Munoz-Sandoval, E., Martinez, L. M., Terrones, H., Terrones, M. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes // *Chemical Physics Letters*, 386(1-3), pp. 137-143 (2004).

[24]. Wang, R., Zhang, D., Zhang, Y., Liu, C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde // *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37), pp. 18267-18271 (2006).

[25]. Radchenko, T. M., Tatarenko, V. A., Sagaljanov, I. Y., Prylutskiy, Y. I. Effects of nitrogen-doping configurations with vacancies on conductivity in graphene // *Physics Letters A*, 378(30-31), pp. 2270-2274 (2014).

[26]. Ritter, U., Tsierekzos, N. G., Prylutskiy, Y. I., Matzui, L. Y., Gubanov, V. O., Bilyi, M. M., Davydenko, M. O. Structure–electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Materials Science*, 47(5), pp. 2390-2395 (2012).

[27]. Ovsienko, I. V., Len, T. A., Matsuy, L. Y., Prylutskiy, Y. I., Berkutov, I. B., Andrievskii, V. V., Hayn, R. Magnetoresistance and electrical resistivity of N- doped multi- walled carbon nanotubes at low temperatures // *Physica Status Solidi (B)*, 252(6), pp. 1402-1409 (2015).

[28]. Ghasemi, A. S. A DFT Computation

for Comparison of NQR of O₂, N₂ and CO over the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Res. J. Appl. Sci. Eng. Tech*, 5(6), pp. 1892-1898 (2013).

[29]. Galano, A. On the influence of diameter and length on the properties of armchair single-walled carbon nanotubes: a theoretical chemistry approach // *Chemical physics*, 327(1), pp. 159-170 (2006).

[30]. Petrushenko, I. K., Ivanov, N. A. Structural and electronic properties of finite-length single-walled carbon and silicon carbide nanotubes: DFT study // *Modern Physics Letters B*, 27(29), pp. 1350210 (2013).

[31]. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Rob, M.A., Cheeseman, J.R. et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford (2009)

[32]. Becke, A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J Chem Phys* 98, pp. 5648–5652 (1993).

[33]. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys Rev B* 37, pp. 785–789 (1988).

[34]. Talla, J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors // *Physica B: Condensed Matter*, 407(6), pp. 966-970 (2012).

[35]. Talla, J. A. Ab initio simulations of doped single-walled carbon nanotube sensors // *Chemical Physics*, 392(1), pp. 71-77 (2012).

[36]. Vikramaditya, T., Sumithra, K. Effect of substitutionally boron- doped single- walled semiconducting zigzag carbon nanotubes on ammonia adsorption // *Journal of computational chemistry*, 35(7), pp. 586-594 (2014).

[37]. Hammond, C. R. ‘CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2015–2016.’ (2016).

[38]. W. C. A. Owen, C. Martin, R. Woodward, Chemistry for the IB Diploma, Cambridge University Press: Cambridge, (2011)

[39]. Minkin, V. I. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 71(10), pp. 1919-1981 (1999).

[40]. Fischer, H., Baer, R., Hany, R., Verhoolen, I., Walbiner, M. 2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: photochemistry and free radical photofragmentation // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), pp. 787-798 (1990).

Стаття надійшла до редакції 05.05.2018 р.

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON NANOTUBES AS RESISTIVE SENSORS OF CrO_4^{2-} MOLECULAR ANIONS

V. Borysiuk, S. Nedilko, Yu. Hizhnyi

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska street, 01601, Kyiv, Ukraine

Summary

The aim of the work is to examine the prospects of using carbon nanotubes as working materials of resistive sensors of chromate molecular anions CrO_4^{2-} and molecular complexes on their base - K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) using results of theoretical modeling of the molecular adsorption process on the surface of carbon nanotubes.

Geometry-optimized calculations of the electronic structures are carried out at the Density Function Theory (DFT) level within molecular cluster approach using software package Gaussian 09. Calculations are performed for the cluster of CNT(5,5) within B3LYP approximation for exchange-correlation functional. Calculated binding energies and values of electronic charges transferred to adsorbents are analyzed, and the types of chemical bonding between the investigated molecular compounds and the surface of carbon nanotubes are identified. The influence of the most widely distributed atmospheric molecules (H_2O , N_2 , O_2) on adsorption of CrO_4^{2-} anions on the surface of CNT is modeled in the calculations.

It is found that undoped and N-doped CNT are promising materials for detection of ZnCrO_4 molecular complexes, however the adsorption capability of these materials in relation to K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$) is insufficient elaboration of resistive sensors. The Boron doping can enhance the efficiency of CNT-based sensor materials with respect to K_2CrO_4 and MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) compounds.

The H_2O , O_2 and N_2 surrounding molecules insignificantly change the charge value transmitted from the chromate anion CrO_4^{2-} to the carbon nanotube due to adsorption. Therefore, the CNTs can form promising materials for detecting chromate anions in an environment with a high concentration of H_2O , O_2 and N_2 molecules, i.e. in the ambient atmosphere.

The results of the calculations allow making a general conclusion that carbon nanotubes are promising materials for elaboration of resistive sensors of CrO_4^{2-} anions and molecular complexes based on them.

Keywords: carbon nanotubes, chromatic anion, electronic structure, adsorption

УДК 537.312+544.723

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136889>**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК
ЯК РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ АНІОНІВ CrO_4^{2-}** *В. І. Борисюк, С. Г. Неділько, Ю. А. Хижний*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, м. Київ,
01033, Україна**Реферат**

Метою роботи є з'ясування перспектив використання вуглецевих нанотрубок як резистивних сенсорів хроматних молекулярних аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних сполук на їх основі - K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$) шляхом аналізу результатів теоретичного моделювання процесу молекулярної адсорбції на поверхні ВНТ.

Геометрично-оптимізовані розрахунки електронної структури проведено методом теорії функціоналу густини (ТФГ) в підході молекулярного кластера за допомогою програмного пакету Gaussian 09. Розрахунки проведено для кластера ВНТ(5,5) в наближенні обмінно-кореляційного функціонала B3LYP з використанням різних базисів. Обчислено та проаналізовано енергії зв'язку, заряди передані адсорбенту, з'ясовано типи хімічних зв'язків між дослідженими молекулярними сполуками та поверхнею ВНТ. В розрахунках також змодельовано вплив найбільш розповсюджених молекул атмосферного середовища (H_2O , N_2 та O_2) на адсорбцію аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ.

З'ясовано, що нелеговані та леговані азотом ВНТ є перспективними для детектування молекулярних комплексів ZnCrO_4 , однак адсорбційна здатність таких матеріалів стосовно сполук K_2CrO_4 і MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$) є недостатньою для створення ефективних сенсорів. Легування бором може підсилити ефективність сенсорних матеріалів на основі ВНТ щодо сполук K_2CrO_4 та MCrO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

Оточення молекулами H_2O , O_2 та N_2 несуттєво змінює величину заряду, переданого від хроматного аніона CrO_4^{2-} до вуглецевої нанотрубки в результаті адсорбції, тому, ВНТ є перспективними матеріалами для детектування хроматних аніонів в середовищі із значною концентрацією H_2O , O_2 та N_2 , тобто в середовищі із компонентами характерними для земної атмосфери.

Результати проведених розрахунків дозволяють зробити висновок, що вуглецеві нанотрубки є перспективними матеріалами для створення резистивних сенсорів аніонів CrO_4^{2-} та молекулярних комплексів на їх основі.

Ключові слова: вуглецева нанотрубка, хроматний аніон, електронна структура, адсорбція