

## Газофазный синтез азотосодержащих углеродных нанотрубок и их электронные свойства

© А.Г. Кудашов, А.В. Окопуб, Н.Ф. Юданов, А.И. Романенко, Л.Г. Булушева, А.Г. Абросимов\*, А.Л. Чувиллин\*, Е.М. Пажетов\*, А.И. Боронин\*

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\* Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: spectrum@che.nsk.su

Синтез допированных азотом углеродных нанотрубок диаметром от 100 до 500 Å осуществляется пиролизом ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) при температуре 800°C. В качестве катализатора использовались частицы металлов Co/Ni, образующиеся при термическом разложении смешанной малеиновой соли. Синтезированные материалы характеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. На основе данных рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что содержание атомов азота, которые находятся в трех неэквивалентных зарядовых состояниях составляет порядка 3%. Сопоставление  $\text{SK}_\alpha$  рентгеновских флуоресцентных спектров нанотрубок, синтезированных в результате электродугового испарения графита и каталитического разложения  $\text{CH}_3\text{CN}$ , указывает на некоторый вклад  $sp^3$ -состояний атомов углерода в последнем случае. Проведено сопоставление температурных зависимостей электропроводности разных типов многослойных углеродных нанотрубок. Различие температурных зависимостей электропроводности объясняется наличием дополнительных центров рассеяния в азотсодержащих нанотрубках.

Работа выполнена при поддержке Госпрограммы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98055), грантов Российского фонда фундаментальных исследований 00-03-32463, 00-03-32510, 00-02-17987 и грантов ИНТАС N 97-1400 и 00-237.

Многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные разными методами, значительно различаются как морфологически, так и на уровне микроструктуры. Наиболее бездефектными являются нанотрубки, синтезированные в электрической дуге [1]. Многослойные каталитические трубки, синтезированные с использованием разных типов органических исходных соединений, разных видов катализаторов, при различных давлениях и температурах имеют различную степень упорядоченности графитовых слоев. Например, нанотрубки, синтезированные из газообразного ацетилена с использованием Fe/Ni катализатора на цеолите при температуре 700°C, имеют значительный вклад дефектов в виде отсутствующих атомов на сетке углеродных гексагонов [2,3].

Модификация структуры нанотрубок путем допирования различными типами атомов позволяет надеяться на управляемое изменение их электрофизических свойств на уровне контролируемого регулирования электронных состояний вблизи границ валентной зоны и зоны проводимости. Можно предположить, что атомы азота, встраиваемые в графитовые слои стенок углеродных нанотрубок, будут являться донорами электронов, что может увеличить проводимость нанотрубок.

Азотосодержащие углеродные нанотрубки ( $\text{CN}_x$ -нанотрубки) в настоящее время синтезированы несколькими методами. Содержание азота в графитовых слоях нанотрубок, полученных методом электродугового испарения графита в азотной атмосфере, не превышает 5% [4]. Кроме того, было обнаружено наполнение газообразным азотом внутренней полости многослойных нанотрубок [5]. Метод газофазного низкотемпературного пи-

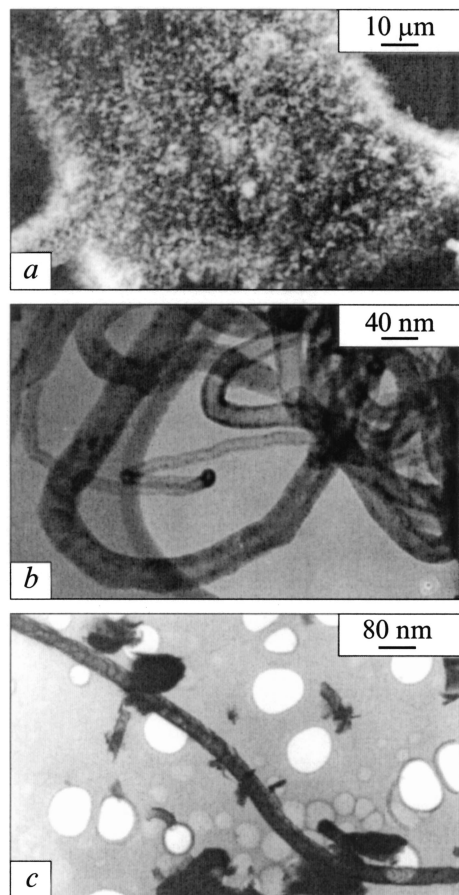
ролиза (магнетронное распыление) позволил получить  $\text{CN}_x$ -нанотрубки с содержанием азота до 30% [6].

Цель настоящей работы — разработка метода газофазного синтеза азотсодержащих углеродных нанотрубок, исследование их структуры методами электронной микроскопии, определение электронного строения на основе данных рентгеноэлектронной и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и исследование их электропроводящих свойств.

### 1. Синтез и методы характеристики

Установка каталитического пиролиза углеводородов и синтеза нанотрубок представляет собой трубчатую печь длиной 1000 и диаметром 36 mm, изготовленную из нержавеющей стали. Температура печи варьировалась от 200 до 1000°C с помощью терморегулятора РИФ 101. В качестве буферного газа использовался аргон при атмосферном давлении. Скорость потока газа составляла 3 l/min. Пары ацетонитрила поступали в реактор через барботер, а расход вещества регулировался изменением температуры барботера.

В качестве катализатора используется смешанная Co/Ni соль малеиновой кислоты, представляющая собой твердое кристаллическое вещество коричневого цвета с размером кристаллов 0.5–3 mm. Алундовая лодочка с катализатором помещалась в центр реактора, после чего следовала продувка объема потоком Ar и разогрев до 450°C, необходимый для разложения катализатора на наночастицы Co/Ni сплава. После этого температура



**Рис. 1.** Микрофотографии азотсодержащих каталитических нанотрубок, полученные на сканирующем Jeol-200E (*a*) и на просвечивающем JEM-2010 электронных микроскопах (*b*) и (*c*).

внутри реактора поднималась до температуры синтеза и в поток аргона добавлялся ацетонитрил. Длительность синтеза составляла 1 час. В результате пиролиза было получено черно-серое вещество, объем которого в 3–5 раз больше, чем объем первоначальных частиц кристаллов соли (рис. 1, *a*). Гранулы полученного вещества рассыпались при небольшом механическом воздействии.

Электродуговые углеродные нанотрубки, свойства которых сравниваются в настоящей работе с каталитическими трубками, были синтезированы по методике, описанной в [7].

$SK_{\alpha}$  рентгеновские флуоресцентные спектры образцов углеродных нанотрубок были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре "Стеарат". Спектры получены с разрешением  $\sim 0.4$  eV при использовании в качестве кристалла-анализатора монокристалла бифталата аммония  $NH_4AP$  [8].

Исследование образцов РФЭС проводилось на электронном спектрометре VG ESCALAB фирмы VG Scientific. Возбуждение электронной эмиссии осуществлялось рентгеновским излучением  $AlK_{\alpha}$  линии. Аппаратное уширение спектров составляло 0.3 eV.

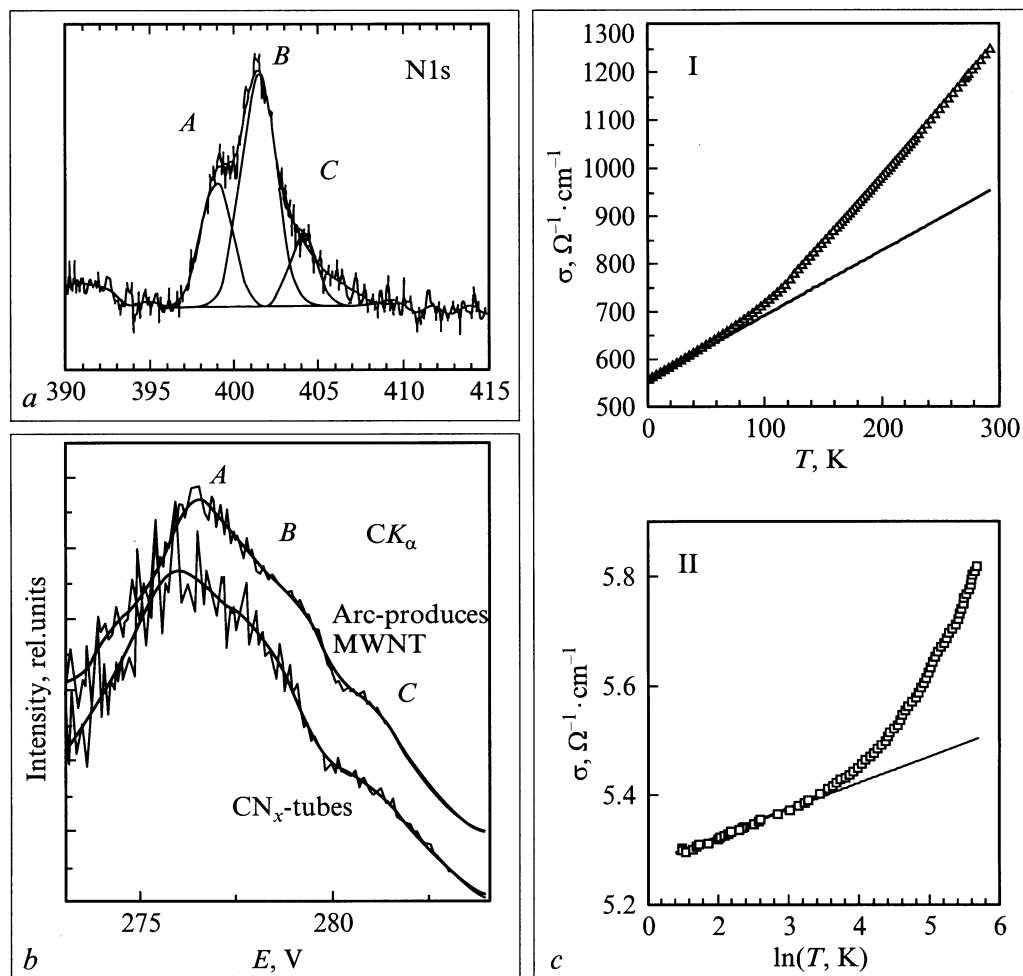
Измерение проводимости объемных образцов углеродных нанотрубок, синтезированных при каталитическом разложении ацетонитрила и при электродуговом испарении графита, проводилось четырехконтактным методом в интервале температур 4.2–300 К.

## 2. Результаты и обсуждение

В серии синтезов углеродных нанотрубок при температурах от 700 до 1000°C выяснилось, что наиболее эффективное образование углеродных нанотрубок происходит при температуре 800–850°C (рис. 1, *b*). Повышение или понижение температуры на 100°C приводит к значительному понижению выхода нанотрубок вследствие зауглероживания образца и образования больших частиц (более 1000 Å), не имеющих видимой текстуры при пониженной температуре и графитизированных при температуре выше 900°C. Углеродные нанотрубки, синтезированные при оптимальной температуре, хаотично ориентированы в образце, практически не имеют посторонних примесей или аморфного углерода. Диаметр нанотрубок лежит в пределах 10–50 nm. Электронно-микроскопические изображения показывают, что трубы обладают довольно толстыми стенками, каналы нанотрубок практически пусты, а частицы металла катализатора находятся на концах нанотрубок. Графитовые слои в стенках нанотрубок сильно деформированы и частично расслоены. При этом могут быть получены нанотрубки, состоящие из двух и более многослойных труб (рис. 1, *c*), находящихся одна в другой.

Определение состава углеродных нанотрубок проводилось на основе анализа интенсивности рентгеноэлектронных спектров с учетом сечений фотоионизации. Содержание азота в чистых каталитических нанотрубках составляет 3%. Соединения, синтезированные при более высокой и более низкой температурах, демонстрируют повышенное до 10% процентов содержание азота. Рентгеноэлектронная  $N1s$ -линия полученных нанотрубок имеет три составляющие с энергией 398.8 (максимум *A*), 401.5 (максимум *B*) и 404.2 eV (максимум *C*), что указывает на наличие химически неэквивалентных атомов азота в структуре нанотрубок (рис. 2, *a*). В [5] предполагалось, что азот встраивается в углеродную сетку с образованием дырочных структур. Атомы азота в слоях связаны с двумя атомами углерода (электронное состояние атомов азота похоже на атом азота в молекуле пиридина ( $C_5H_5N$ )). Такому химическому состоянию соответствует максимум *B*. Нитрильный азот представлен на рис. 2, *a* в виде максимума *A*, а линия *C* соответствует окисленному состоянию атомов азота.

Об электронном состоянии углеродных атомов свидетельствуют рентгеновские флуоресцентные  $SK_{\alpha}$ -спектры нанотрубок. На рис. 2, *b* представлены спектры электродуговых и азотсодержащих каталитических нанотрубок. В обоих случаях выделяются три особенности, которые могут быть отнесены к переходам с электронных уровней



**Рис. 2.** Спектроскопические и транспортные свойства углеродных нанотрубок: *a* — рентгеноэлектронный N1s-спектр каталитических нанотрубок, полученных пиролизом ацетонитрила; *b* —  $CK_{\alpha}$ -флуоресцентные спектры нанотрубок, синтезированных в электрической дуге и каталитических азотсодержащих нанотрубок; *c* — температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  для образцов многослойных углеродных нанотрубок, полученных в электрической дуге (I), и каталитических азотсодержащих нанотрубок (II).

$\sigma$ -типа (максимум A), с верхних  $\sigma$ - и наиболее глубоко расположенных  $\pi$ -уровней (B) и верхних занятых  $\pi$ -уровней (C). Спектры электродуговых нанотрубок в значительной степени совпадают со спектрами графита, что свидетельствует о близости их электронных структур [1]. Спектр каталитических нанотрубок отличается пониженной интенсивностью коротковолнового плеча C и несколько увеличенной интенсивностью максимума B. Такая форма  $CK_{\alpha}$ -спектра свидетельствует об уменьшении  $\pi$ -электронной плотности на атомах углерода. Причиной этого может быть частичное гидрирование углерода с образованием C–H связей. Отметим, что каталитические нанотрубки, произведенные другим методом, могут иметь другую форму  $CK_{\alpha}$ -спектра [3], что свидетельствует о разной микроструктуре нанотрубок и, по-видимому, о разных механизмах их роста.

Проводимость образцов электродуговых и каталитических нанотрубок была измерена при температурах 4.5–300 К (рис. 2, *c*). Для образца, состоящего

из многослойных трубок, синтезированных в электрической дуге и имеющих наименьшее количество дефектов, при температурах ниже 50 К зависимость проводимости от температуры носит линейный характер  $\sigma(T) = (e^2/2\pi^2\hbar) \cdot L_{\varphi}^{-1}(T)$  (рис. 2, *c*, I). Такая зависимость характерна для трехмерных эффектов слабой локализации [9]. Оценка длины локализации  $L_{\varphi}$  дает  $L_{\varphi}(4.2 \text{ K}) = 200 \text{ \AA}$ , что указывает на доминирование интерференционных эффектов не в отдельной нанотрубке, а на межтрубочных связках.

В случае каталитических нанотрубок обнаружена логарифмическая температурная зависимость электропроводности от температуры (рис. 2, *c*, II), указывающая на наличие двумерной локализации ниже 50 К, обусловленной наличием дефектов в трубках [10]. Кроме этого, электропроводность каталитических многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1) на два порядка меньше, чем полученных в электрической дуге (рис. 2, *c*, I). Это связано как с большей дефектностью каталитических

нанотрубок, так и с меньшим количеством контактов между отдельными нанотрубками в объемном образце.

В заключение отметим, что методом газофазного разложения ацетонитрила на Ni/Co катализаторе могут быть получены образцы допированных азотом углеродных нанотрубок. Структура и транспортные свойства этих нанотрубок значительно отличаются от нанотрубок, синтезированных методом электродугового испарения графита.

Авторы выражают благодарность В.С. Даниловичу за сканирующее электронно-микроскопическое исследование образца нанотрубок.

## Список литературы

- [1] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.I. Romanenko, A.V. Guseľnikov, Yu.V. Shevtsov, N.A. Rudina, A.L. Chuvilin, I.S. Fyodorov. *Mol. Mat.* **13**, 99 (2000).
- [2] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L.P. Biro, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy. *Appl. Phys.* **A67**, 11 (1998).
- [3] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.P. Asanov, A. Fonseca, J.B. Nagy. *J. Phys. Chem.* **B105**, 4 853 (2001).
- [4] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Coliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin. *Science* **266**, 1683 (1994).
- [5] M. Terrones. XVth International Winterschool on electronic properties of novel materials. Austria (2001). P. 63.
- [6] K. Suenaga, M.P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L.R. Wallenberg, C. Colliex, J.E. Sungren, L. Hultman. *Chem. Phys. Lett.* **300**, 695 (1999).
- [7] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.I. Romanenko, A.L. Chuvilin, N.A. Rudina, Y.V. Shubin, N.F. Yadanov, A.V. Guseľnikov. *Appl. Phys.* **A71**, 481 (2001).
- [8] В.Д. Юматов, А.В. Око́труб, Л.Н. Мазалов. *ЖСХ* **26**, 59 (1985).
- [9] A. Kawabata. *Solid State Commun.* **34**, 6, 431 (1980).
- [10] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J.P. Heremans, C.H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 479 (1996).