08

Функционализация углеродных нанотрубок в азотной плазме для электрохимических применений

© Е.В. Князев[1,2], С.Н. Несов[1,2], В.В. Болотов[1], С.Н. Поворознюк[1,2], К.Е. Ивлев[1], С.А. Матюшенко[1], А.Р. Закранцов[1]

[1] Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия
[2] Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

E-mail: knyazevyegor@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

В работе исследуется функционализация слоев углеродных нанотрубок в азотной плазме. Проведенные исследования методом растровой электронной микроскопии показали изменение морфологии слоя нанотрубок после плазменных обработок. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии выявлено, что в результате плазменных обработок происходит встраивание азота в структуру графеновых слоев нанотрубок в пиридиновой, пиррольной и графитоподобной конфигурации. Результатом плазменной обработки является повышение электропроводности слоя нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, азотная плазма.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62428.7900k-25

Развитие микроэлектроники, электрического транспорта и портативной электроники вызывает необходимость разработки устройств накопления, хранения и преобразования энергии, таких как электрохимические батареи, суперконденсаторы и топливные элементы [1]. Электродные материалы для этих устройств должны обладать высокой электропроводностью, развитой поверхностью и электрохимической активностью. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются весьма перспективным материалом для электродов электрохимических устройств. Известно, что азот в составе углеродных нанотрубок в электроактивном состоянии в виде дефектов в пиридиновой и пиррольной конфигурации способствует повышению каталитической активности металлов платиновой группы и существенно повышает электрическую проводимость слоев УНТ [2,3]. Наиболее распространенным методом постсинтезного легирования углеродных нанотрубок азотом является химическая обработка, однако она может сопровождаться формированием нежелательных нитридных соединений на поверхности нанотрубок. К перспективным способам легирования УНТ относятся ионно-плазменные обработки, поскольку позволяют контролировать степень легирования и состав функциональных групп на поверхности углеродных материалов [4]. В данной работе исследуется морфология, элементный и химический состав слоев углеродных нанотрубок, прошедших обработку в азотной плазме.

Объектом исследования в работе являются тонкие слои коммерческих УНТ марки МУНТ-1 производства ИК СО РАН. УНТ диспергировались в изопропиловом спирте ультразвуком и аэрозольным методом наносились на монокристаллический кремний в качестве подложки. Легирование углеродных нанотрубок азотом осуществлялось в азотной плазме с применением ускорителя газо-металлических ионных пучков (ОНЦ СО РАН). Мощность плазменного разряда составляла 50 W, длительность обработки 20 min. Исследование морфологии слоев УНТ проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca X-Act. Исследование химического состояния образцов осуществлялось с применением рентгеновского фотоэлектронного спектрометра LAS-3000 и Фурье ИК-спектрометра BRUKER Vertex 70. Для исследования методом ИК-спектроскопии на подложку CaF наносилась суспензия УНТ в изопропиловом спирте с последующей сушкой в течении 3 ч при температуре $\sim 80\,^{\circ}$C.

Исследование проводимости слоев нанотрубок проводилось методом Ван дер Пау с помощью LCR meter Agilent E4980A. Для этого изготавливались ситалловые пластины с нанесенными на поверхность никелевыми контактами. Поверх пластин методом аэрозольного напыления наносился слой УНТ, который впоследствии подвергался плазменным обработкам. Расчет удельного сопротивления слоя образца осуществлялся по формуле:

$$\rho = \frac{d\pi}{2\ln 2}\, k(R_{\mathrm{AD,CB}} + R_{\mathrm{DC,BA}}), \qquad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление слоя, d — толщина слоя, k – поправочный коэффициент, $\mathrm{R_{AD,CB}}$ и $R_{\mathrm{DC,BA}}$ — сопротивления между электродами.

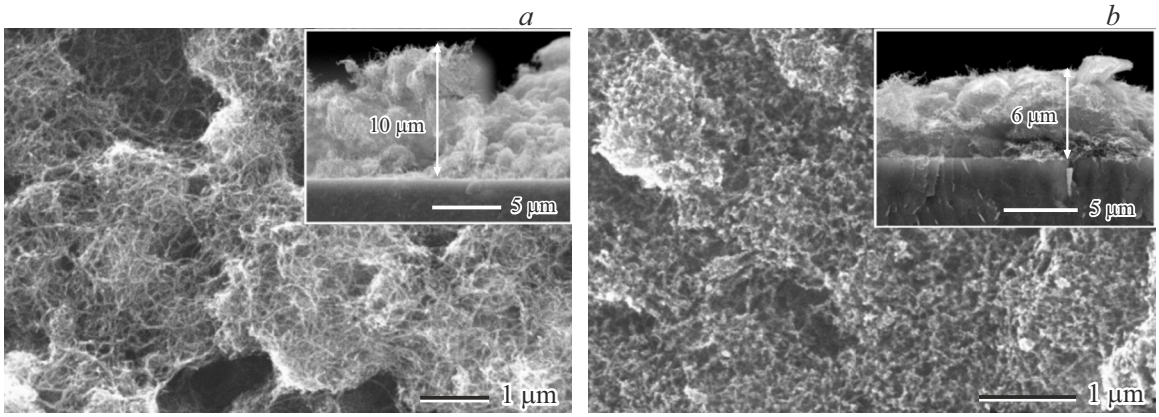


Рис. 1. РЭМ-изображения слоя УНТ: *a* — исходный слой, *b* — слой после обработки в N-плазме. На вставках — изображения поперечного сечения слоя УНТ.

На рис. 1, *a* представлены изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) слоя исходных УНТ, нанесенного методом аэрозольного распыления. Углеродные нанотрубки в слое ориентированы хаотично и образуют скопления размером $1-3\,\mu$m. В нем наблюдается множество пор и пустот, что обусловлено методом нанесения слоя нанотрубок. Внешний диаметр УНТ в слое, по данным РЭМ, составляет 20–35 nm. Обработка в N-плазме приводит к образованию дефектов на внешней поверхности нанотрубок под действием ионов азота, что выражается в изменении морфологии слоя в целом (рис. 1, *b*). На поверхности УНТ видны частицы неправильной формы, предположительно, образовавшиеся в результате разрушения УНТ. Также после плазменной обработки наблюдается некоторое уменьшение толщины слоя нанотрубок (рис. 1, *b*, вставка).

На рис. 2, *a* представлены обзорные спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцов УНТ до и после ионного облучения. По обзорным РФЭС спектрам проведен количественный элементный анализ с применением метода коэффициентов элементной чувствительности (табл. 1). Присутствие небольшого количества кремния в составе исходных УНТ объясняется сигналом от подложки. После плазменной обработки наблюдается увеличение концентрации кремния в составе образца, что связано с уменьшением толщины слоя УНТ. В спектре исходного образца присутствуют фотоэлектронные линии кислорода (O1s, ~ 529 eV) и углерода (C1s, ~ 285 eV). В обзорном спектре образца после обработки в N-плазме появляется линия азота (N1s, ~ 400 eV), а также наблюдается увеличение интенсивности линии кислорода (O1s, ~ 529 eV). Это обусловлено образованием дефектных участков в графеновых слоях, на которых происходит закрепление различных функциональных групп как в процессе плазменной обработки, так и после контакта с атмосферой [4].

Анализ C1s РФЭС спектров УНТ указывает на изменение химического состояния поверхности УНТ после плазменной обработки (рис. 2, *b*). Значение полуширины C1s РФЭС спектра после обработки существенно возрастает с 1.68 до 2.55 eV, что указывает на увеличение дефектности нанотрубок после обработки. Анализ C1s РФЭС спектров позволяет выделить несколько основных компонентов, отвечающих различным химическим состояниям углерода: в составе C=C связей (~ 284.5 eV, C1); в составе C–H связей, а также расположенных вблизи гетероатомов (C*–C(O,N,H)) и в составе C–C связей с sp^3-гибридизацией валентных электронных оболочек (~ 285.1 eV, C2); в составе одинарных C–O и C–N связей (~ 286.4 eV, C3); в составе двойных C=O и C=N связей (~ 287.8 eV, C4); COOH-групп (~ 288.5 eV, C5). Обработка в N-плазме приводит к снижению относительной интенсивности компонента C1 и увеличению интенсивности компонент C2, C3 и C4, что в совокупности с увеличением концентрации кислорода и азота в образце свидетельствует о внедрении их в структуру графеновых слоев нанотрубок [4,5].

Таблица 1. Элементный состав слоев УНТ до и после обработки в N-плазме

Образец	Концентрация, at.%			
	C	O	N	Si
УНТ (исходный)	95.7	3.4	–	0.9
УНТ N-плазма 20 min	73.2	17.6	7.8	1.4

Для оценки химического состояния азота в структуре УНТ после плазменной обработки был проведен анализ N1s РФЭС спектра, позволивший выделить несколько компонентов (рис. 2, *c*). Компонент N1 на энергии ~ 398.5 eV соответствует азоту в составе химической связи с углеродом с образованием пиридиновой конфигурации атомов. Компонент N2 на энергии ~ 399.8 eV соответствует азоту, встроенному в графеновую плоскость в пиррольной конфигурации. Компонент N3 ~ 401 eV соответствует азоту, замеща-

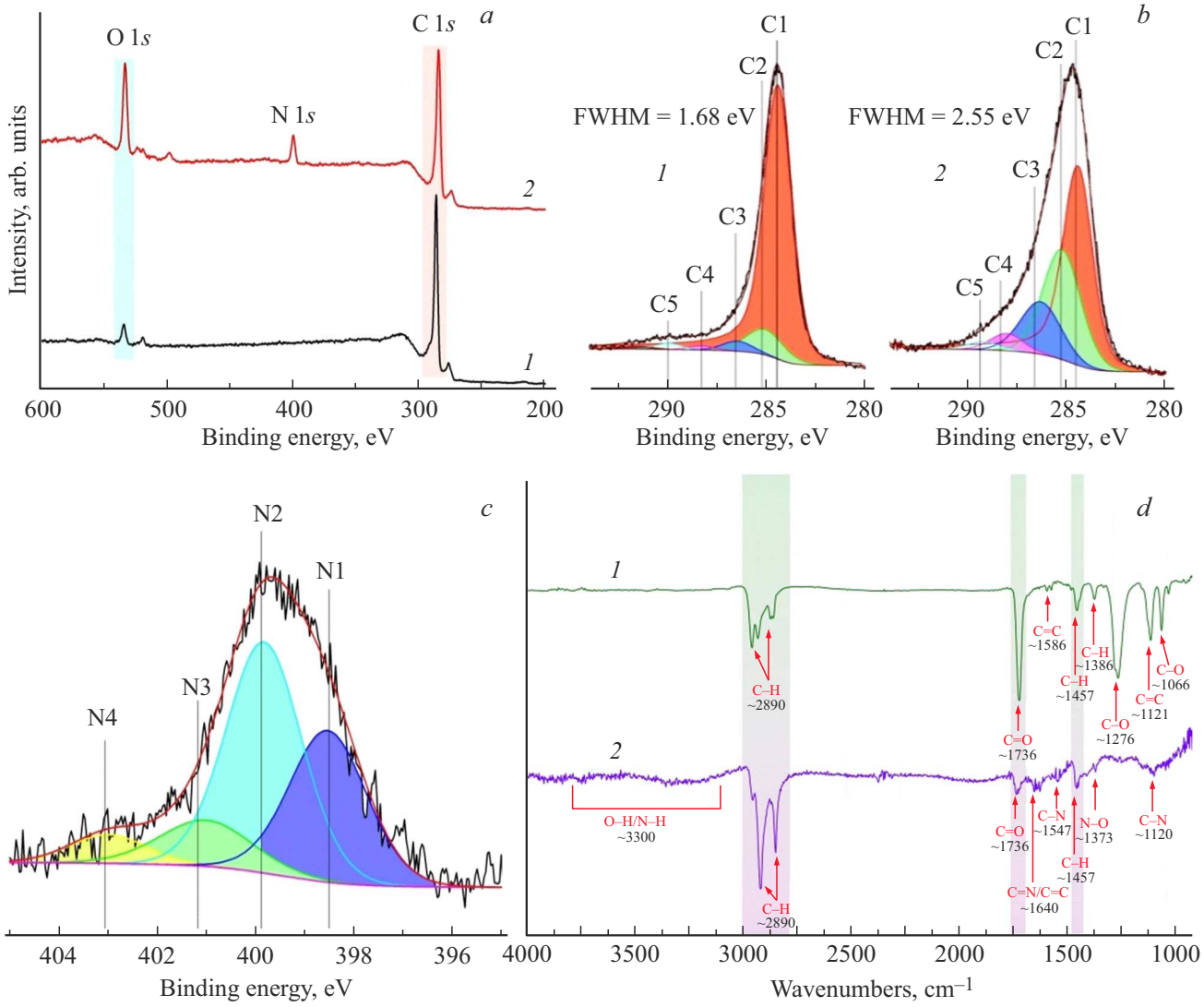


Рис. 2. Спектры слоев УНТ до (*1*) и после (*2*) обработки в N-плазме. *a* — обзорные РФЭС спектры слоев УНТ, *b* — C1s РФЭС спектры слоев УНТ, *c* — N1s РФЭС спектр слоя УНТ после обработки в N-плазме, *d* — ИК-спектры слоев УНТ.

ющему атом углерода в графитоподобной конфигурации в структуре графенового слоя. Компонент N4 на энергии ~ 403 eV соответствует оксиду азота в пиридиновой конфигурации [4,6].

Проведенные исследования методом ИК-спектроскопии также показали изменение химического состава образцов после плазменной обработки. В спектре образца исходных нанотрубок выделяются следующие полосы поглощения (рис. 2, *d*): валентные колебания связей C–H в области $\sim 2890\,\mathrm{cm}^{-1}$; валентные колебания C=O карбоксильных групп в области $\sim 1736\,\mathrm{cm}^{-1}$; колебания связи C=C углеродного скелета нанотрубок $\sim 1586\,\mathrm{cm}^{-1}$; деформационные колебания C–H связей в области $\sim 1426\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $\sim 1386\,\mathrm{cm}^{-1}$; колебания C–O связей в области $\sim 1276\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $\sim 1066\,\mathrm{cm}^{-1}$; валентные колебания C–C связей $\sim 1121\,\mathrm{cm}^{-1}$ [7]. Обработка N-плазмой существенно изменяет вид спектра (рис. 2, *d*). На спектре не идентифицируются полосы поглощения, соответствующие колебаниям C–O и C–C связей, при этом в этой области наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом $\sim 1120\,\mathrm{cm}^{-1}$, которая может быть отнесена к валентным колебаниям C–N связей. Также к колебаниям C–N связей может быть отнесена полоса в области $\sim 1547\,\mathrm{cm}^{-1}$. В области $\sim 1373\,\mathrm{cm}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, соответствующая колебаниям N–O связей. Полоса поглощения, соответствующая колебаниям C=C связей, после плазменных обработок не идентифицируется, однако в области $\sim 1640\,\mathrm{cm}^{-1}$ фиксируется особенность, соответствующая смешанному режиму колебаний C=C и C=N связей. Таким образом, полученные результаты указывают на внедрение атомов азота в структуру УНТ после плазменных обработок [8,9].

Результаты измерения удельного сопротивления представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты измерений методом Ван дер Пау

Образец	$R_{AD,CB}$, Ohm	$R_{DC,BA}$, Ohm	ρ, mOhm · m	G, Sm/m
УНТ (исходный)	64.83	33.26	2.098	476.69
УНТ N-плазма 20 min	23.19	85.97	1.295	772.32

Из полученных результатов видно, что удельное сопротивление слоя нанотрубок после плазменной обработки снижается, что, вероятно, связано со встраиванием азота в структуру графеновых слоев нанотрубок в электрически активном состоянии [10].

Результаты проведенных исследований методом РЭМ, РФЭС и ИК-спектроскопии показали существенные изменения морфологии и химического состояния слоев нанотрубок после обработки в азотной плазме. На поверхности нанотрубок наблюдаются частицы неправильной формы, что указывает на формирование структурных дефектов. Их наличие может положительно сказываться на формировании композитных материалов и способствовать более однородному распределению компонентов [2]. Данные РФЭС указывают на рост концентрации кислорода и азота после обработки. Анализ остовных C1s и N1s спектров свидетельствует о формировании C–N и C–O связей в структуре УНТ с образованием пиррольной, пиридиновой и графитоподобной конфигураций атомов азота в структуре графенового слоя. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с результатами РФЭС и подтверждают встраивание азота в структуру нанотрубок с образованием связей C=N, C–N и N–O в электрически активных конфигурациях. Проведенные измерения удельного сопротивления методом Ван дер Пау слоев функционализированных УНТ показали, что введение азотных дефектов позволяет повысить электропроводность слоя углеродных нанотрубок. Таким образом, обработка УНТ в азотной плазме является перспективным методом функционализации нанотрубок для их дальнейшего применения в качестве электродных слоев химических источников и преобразователей тока.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках регионального гранта Российского научного фонда № 24-29-20110. В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, А.О. Краснова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина. Журнал технической физики, **89**, 1978 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48499.451-18
[2] А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, М.В. Козлова, М.А. Соловьев, С.И. Бутрим, Цз. Гэ, В. Син, В.Н. Фатеев. Электрохимия **58**, 325 (2022). DOI: 10.31857/S0424857022070118
[3] I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, N.P. Boroznina, E.S. Dryuchkov, K.Yu. Verevkina, Y.V. Butenko, P.A. Zaporotskov, L.V. Kozhitov, A.V. Popkova, A.D. Grigoriev. Modern Electronic Materials, **10**, *4*, 197–202 (2024). DOI: 10.3897/j.moem.10.4.142799
[4] S.N. Nesov, V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, S.N. Povoroznyk. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **525**, 20 (2022). DOI: 10.1016/j.nimb.2022.06.006
[5] A. Skourti, S. Giannoulia, M.K. Daletou, C.A. Aggelopoulos. Nanomaterials, **14**, 1298 (2024). DOI: 10.3390/nano14151298
[6] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, Yu.V. Fedoseeva, A.G. Kurenya, I.P. Asanov, O.Y. Vilkov, A.A. Koós, N. Grobert. Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 23741–23747 (2015). DOI: 10.1039/C5CP01981H
[7] V. Ţucureanu, A. Matei, A.M. Avram. Critical Reviews in Analytical Chemistry, **46**, *6*, 502–520, (2016). DOI: 10.1080/10408347.2016.1157013
[8] A. Misra, P.K. Tyagi, P.H. Rai, D.S. Misra. Nanoscience and Nanotechnology, **7**, 1820–1823, (2007). DOI: 10.1166/jnn.2007.723
[9] Xianfeng Wu, Jiangning Liu, Xuezhen Liu, Xia An, Xu Wu. Separation and Purification Technology, **361**, 131493 (2025). DOI: 10.1016/j.seppur.2025.131493
[10] H. Lee, B.-J. Kim, S.-J. Kim, Y.-K. Park, S.-Ch. Jung. Int. J. Mol. Sci., **19**, 3830 (2018). DOI: 10.3390/ijms19123830

Редактор В.В. Емцев