

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

С применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен сравнительный анализ структуры и химического состояния многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом в процессе их синтеза, а также путем высокодозного облучения ионами азота. Показано, что химическое состояние азота в стенках МУНТ, легированных различными способами, значительно различается. Установлено, что применение ионного облучения позволяет получать МУНТ с более высокой концентрацией азота в структуре внешних стенок. Однако при этом наблюдается значительное увеличение степени дефектности кристаллической структуры стенок углеродных нанотрубок и формированию кислородсодержащих функциональных групп. Установлены особенности химического состояния азота в стенках МУНТ при использовании различных способов легирования. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке методов модифицирования электронной структуры углеродных наноструктурированных материалов.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, легирование азотом, ионное облучение.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются предметом интенсивных исследований благодаря их уникальной электронной структуре, электрическим и механическим свойствам. УНТ могут быть использованы в качестве основы при изготовлении газовых сенсоров [1], электродов в источниках хранения и преобразования энергии [2]. В связи с этим направленное изменение свойств поверхности УНТ является актуальной задачей. Легирование УНТ атомами азота [3, 4] является одним из способов управления их электронными характеристиками. Известно, что азот может быть встроен в структуру сетки sp^2 -гибридизированного углерода в различных конфигурациях, которые могут являться как донорной, так и акцепторной примесью [2, 5] и значительно влиять на электронные характеристики углеродных трубок. Кроме того, легирование стенок УНТ азотом позволяет влиять на их адсорбционные характеристики.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ структуры и химического состояния многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), легированных азотом с применением различных подходов: легирования на этапе синтеза за счет применения азотсодержащего прекурсора, а также легирование путем высокодозного облучения ионами азота. Для анализа был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Материалы и методы. В качестве углеродных нанотрубок, легированных на этапе синтеза, в работе использован массив МУНТ, синтезированный методом каталитического газофазного осаждения при использовании в качестве сырья смеси ацето-

нитрила с ферроценом в отношении 100:1. Температура синтеза составляла 800 °С. Железо, входящее в состав ферроцена, выступает в качестве катализатора роста углеродных нанотрубок. Ацетонитрил является источником углерода и азота. При легировании МУНТ с применением ионного облучения использовались массивы, синтезированные в аналогичных условиях. Однако в качестве углеродного сырья был использован толуол. Облучение массива МУНТ ионами азота, синтезированного на основе толуола, проводилось в Омском научном центре СО РАН (ОНЦ СО РАН) с использованием установки для имплантации газометаллических пучков. Средняя энергия ионов азота при облучении составляла 5 кэВ, флюенс пучка составлял $\sim 5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Облучение проводилось при давлении $\sim 10^{-4}$ Торр.

Анализ структурно-химического состояния полученных образцов проводился с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки Surface Science Center (Riber) в ОНЦ СО РАН. Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al антикатодом. Спектры РФЭС измерялись в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) с использованием анализатора MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 3 мм², мощность источника 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров остовных линий составляло $\sim 0,2$ эВ, обзорных спектров $\sim 1,2$ эВ. Глубина анализа данным методом составляла ~ 3 нм.

Результаты. На рис. 1 представлены обзорные РФЭС спектры нелегированных МУНТ, а также МУНТ, легированных азотом на этапе синтеза и пу-

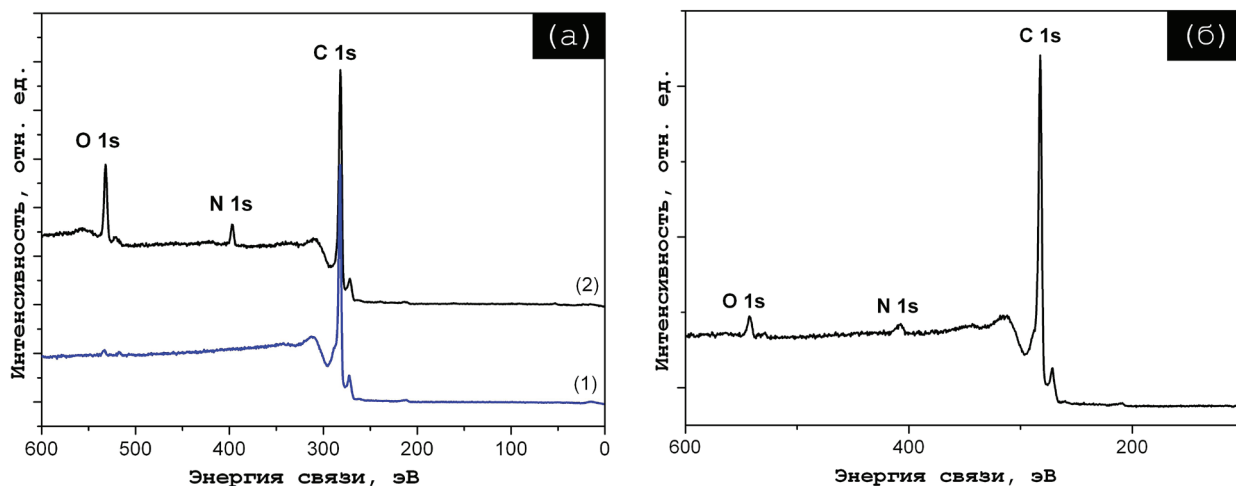


Рис. 1. Обзорные РФЭС спектры: (а) — нелегированных МУНТ до (1) и после облучения ионами азота; (б) — МУНТ, легированных на этапе синтеза

тем высокодозного ионного облучения. В спектре нелегированных МУНТ (рис. 1а, кривая 1) присутствуют линии углерода C 1s (энергия связи ~ 285 эВ) и кислорода O 1s (энергия связи ~ 531 эВ). В РФЭС спектре МУНТ, легированных азотом различными способами (рис. 1а, кривая 2 и рис. 1б), наблюдается также линия азота N 1s (энергия связи ~ 400 эВ). При этом видно, что максимальная интенсивность линий азота и кислорода наблюдается в спектре МУНТ, легированных с применением ионного облучения (рис. 1а, кривая 2). В табл. 1 приведены результаты количественного элементного анализа, проведенного по РФЭС спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности. Видно, что концентрация азота в МУНТ, легированных путем ионного облучения, более чем в 2 раза превосходит концентрацию азота в МУНТ, легированных на этапе синтеза. Это свидетельствует об эффективном встраивании азота в структуру стенок МУНТ в процессе ионного облучения. Значительное увеличение концентрации кислорода после облучения обусловлено формированием структурных дефектов вакансионного типа на внешних стенках МУНТ вследствие выбивания части углеродных атомов налетающими ионами азота. Наличие таких дефектов обеспечивает увеличение количества оборванных химических связей (неспаренных электронов), на которых происходит закрепление кислорода [6], как в процессе облучения (из остаточной атмосферы камеры), так и при последующем хранении образца на воздухе.

На рис. 2 приведены РФЭС спектры углерода C 1s исследуемых МУНТ. Также на рис. 2 представлены значения параметра полной ширины на полувысоте (ПШПВ) для углеродных спектров. Данный параметр позволяет проводить оценку структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ. Увеличение данного параметра свидетельствует о более разнообразном структурном и химическом окружении углерода. Видно, что минимальным значением ПШПВ (1.1 эВ) обладает спектр нелегированных МУНТ (рис. 2, кривая 1). Это указывает на высокую степень упорядоченности кристаллической структуры углерода в стенках нелегированных углеродных нанотрубок. Спектр МУНТ, легированных азотом (рис. 2, кривая 2) на этапе синтеза, обладает значением ПШПВ = 1,6 эВ. Увеличение ширины линии в данном случае обусловлено внедрением азота в углеродную сетку стенок МУНТ, а также

Таблица 1

Состав поверхности нелегированных МУНТ, а также МУНТ, легированных азотом различными способами, по данным РФЭС

Способ легирования МУНТ	Концентрация %, ат.		
	[C]	[O]	[N]
Без легирования	98,8	1,2	—
Легирование на этапе синтеза	96,5	1,3	2,2
Легирование путем ионного облучения	81,6	12,8	5,6

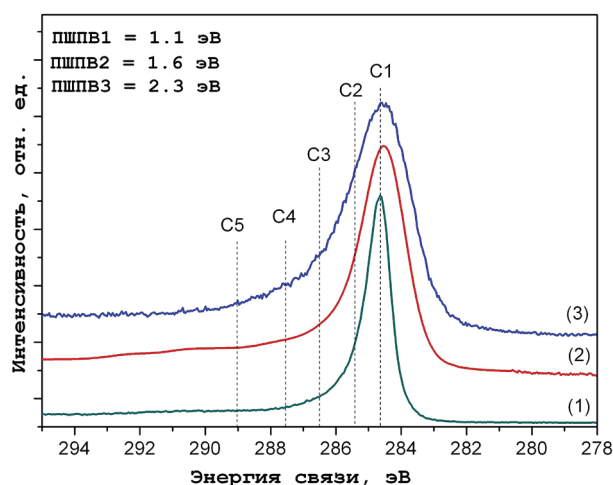


Рис. 2. РФЭС спектры углерода (C 1s): (1) — нелегированные МУНТ; (2) — МУНТ, легированные на этапе синтеза; (3) — МУНТ, легированные с применением ионного облучения

особенностями строения МУНТ, синтезированных при использовании ацетонитрила. Такие нанотрубки обладают характерной бамбукообразной структурой [7]. В результате поверхность таких МУНТ обладает повышенным содержанием дефектов кри-

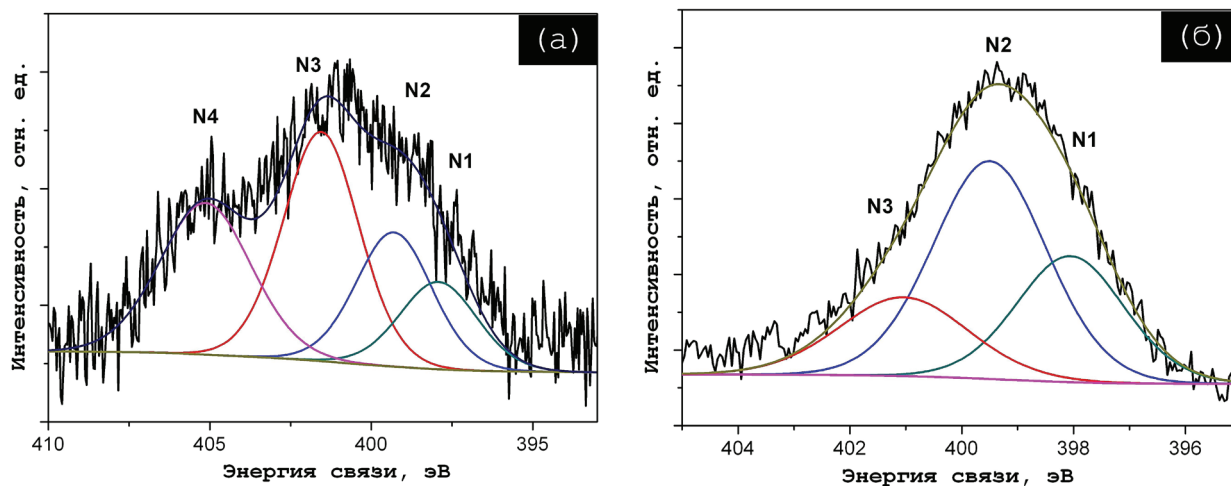


Рис. 3. РФЭС спектры азота (N 1s): (а) — МУНТ, легированные на этапе синтеза; (б) — МУНТ, легированные с применением ионного облучения

сталлической структуры. Спектр МУНТ, легированных азотом с использованием ионного облучения (рис. 2, кривая 3), обладает максимальным значением параметра ППШВ (2,3 эВ). В данном случае увеличение ширины линии обусловлено не только внедрением азота в структуру стенок МУНТ, а также формированием большого количества структурных дефектов и окислением углерода вследствие облучения. На рис. 2 обозначены положения состояний углерода, обладающего различным структурно-химическим окружением, в соответствии с работами [8–10]. Состояния, обозначенные как С1 (энергия связи ~ 284,5 эВ) отвечают sp^2 -гибридизированному углероду (C=C). Состояния, обозначенные как С2 (энергия связи ~ 285,5 эВ), связаны с присутствием структурных дефектов в стенках углеродных нанотрубок (sp^3 (C-C)), а также атомам углерода, находящимся вблизи углеродных атомов, химически связанных с кислородом (C*-C(O)) и углерода, химически связанного с азотом. Состояния С3 (энергия связи ~ 286,4 эВ) отвечают углероду, химически связанному с кислородом одинарными связями (C-O). Состояния С4 и С5 (энергии связи ~ 287,5 и ~ 289 эВ соответственно) отвечают углероду в двойных C=O связях и COOH группах, соответственно. Из рис. 2 видно, что наиболее высокой интенсивностью в энергетических диапазонах С2-С5, отвечающих структурным дефектам в стенках МУНТ и углерод-азотным, а также углерод-кислородным химическим связям, обладает спектр МУНТ, легированных азотом с применением ионного облучения (рис. 2, кривая 3). Это указывает на то, что МУНТ, облученные ионами азота, обладают наиболее высокой степенью дефектности кристаллической структуры и разнообразным химическим окружением. Высокая интенсивность данного спектра в диапазонах С3-С5 в совокупности с данными элементного РФЭС анализа (табл. 1) указывает на значительное окисление углерода в стенках МУНТ вследствие облучения ионами азота, а также внедрение азота в структуру стенок углеродных нанотрубок.

На рис. 3 представлены РФЭС спектры азота N 1s, МУНТ легированных азотом на этапе синтеза и путем высокодозного ионного облучения. Спектры были разложены на компоненты, отвечающие различным химическим состояниям азота [2, 11–13].

Как видно, РФЭС спектр МУНТ, легированных азотом на этапе синтеза (рис. 3а), содержит

4 химически неэквивалентных состояния азота, обозначенных N1-N4. Компонент N1 с центром на энергии связи ~ 398,4 эВ отвечает азоту, встроенному в стенки МУНТ в пиридиновой конфигурации. Компонент N2 соответствует состояниям азота, входящего в состав дефектов пиррольного типа. Компонент N3 отвечает атомам азота, замещающим углерод в углеродной сетке МУНТ (четвертичный тип). Высокоэнергетический компонент N4 отвечает молекулярному азоту (N₂) [2, 11–13]. Молекулярный азот, формирующийся как продукт синтеза МУНТ, присутствует в их внутренних полостях, а также в пространстве между отдельными графеновыми стенками углеродных нанотрубок. Видно, что компонент спектра N4, отвечающий азоту в молекулярном состоянии, имеет высокую интегральную интенсивность (рис. 3а). На долю компонентов, отвечающих азоту, встроенному в структуру стенок МУНТ (компоненты N1-N3), приходится порядка 70 % всех атомов азота. Это, в совокупности с данными табл. 1, указывает на достаточно невысокую степень легирования стенок МУНТ атомами азота пиридинового, пиррольного и четвертичного типа, которые являются электрически активной примесью в стенках углеродных нанотрубок [12]. При этом максимальную интенсивность имеет компонент N3, отвечающий четвертичному азоту. Как известно, азот, находящийся в замещающем положении в бензольном кольце, является донором [11–13]. Таким образом, можно предположить, что поверхность МУНТ, легированных азотом на этапе синтеза, будет иметь металлический тип проводимости.

В РФЭС N 1s спектре МУНТ, легированных азотом с применением ионного облучения (рис. 3б), наблюдаются только компоненты спектра N1-N3, а компонент, соответствующий молекулярному азоту (N4), полностью отсутствует. Учитывая высокую концентрацию азота в данных МУНТ (табл. 1) можно говорить о высокой степени легирования стенок МУНТ в процессе ионного облучения. При этом максимальную интенсивность имеют компоненты спектра N2 и N1, отвечающие пиррольному и пиридиновому типам азотных дефектов, которые не могут являться донорами [14], поэтому их наличие понижает концентрацию свободных носителей заряда. Кроме того, высокая концентрация кислорода в МУНТ, легированных азотом с применением ионного облучения, свидетельствует о присутствии

большого количества кислородсодержащих функциональных групп, наличие которых также снижает концентрацию свободных носителей заряда [11].

Заключение. Полученные методом РФЭС результаты позволили провести сравнительный анализ химического и структурного состояния, а также электронных свойств поверхности МУНТ, легированных азотом различными способами. Установлено, что легирование с применением ионного облучения приводит к эффективному внедрению азота в структуру стенок МУНТ, преимущественно в пиридиновой и пиррольной конфигурации. Это, в совокупности с высокой концентрацией кислородсодержащих групп, будет обеспечивать снижение концентрации свободных носителей заряда. Показано, что МУНТ, легированные азотом на этапе синтеза, содержат преимущественно четвертичный тип азота, который обеспечивает металлические свойства поверхности таких МУНТ. Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке методов «настройки» структуры и электронных характеристик углеродных нанотрубок.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению П.9, проект № П.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Автор выражает благодарность кандидату химических наук, научному сотруднику ОНЦ СО РАН Стенькину Ю. А. за синтез углеродных нанотрубок, кандидату технических наук, старшему научному сотруднику Поворознюку С. Н. за проведение ионного облучения, а также кандидату физико-математических наук, научному сотруднику лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН Корусенко П. М. за ценную дискуссию при обсуждении результатов РФЭС.

Библиографический список

- Villalpando-Paez F., Romero A., Munoz-Sandoval E. [et al.]. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 386 (1-3). P. 137–143. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.01.052.
- Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Kurenina A. G. [et al.]. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries // *Carbon* 2011. Vol. 49 (12). P. 4013–4023. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.05.043.
- Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6 (1). P. 177–192. DOI: 10.3762/bjnano.6.17.
- Ayala P., Arenal R., Rummelic M. [et al.]. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 575–586. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.009.
- Ayala P., Grüneis A., Gemming T. [et al.]. Influence of the catalyst hydrogen pretreatment on the growth of vertically aligned

nitrogen-doped carbon nanotubes // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 6131–6137. DOI: 10.1021/cm0715592.

- Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н., Болотов В. В., Князев Е. В., Пушкарев А. И., Смирнов Д. А. Модифицирование структуры многостенных углеродных нанотрубок с использованием непрерывного и импульсного ионных пучков // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, № 12. С. 2437–2444. DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46773.126.
- Cao T. B., Wang D., Zhang J. [et al.]. Bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes with Co nanoparticles encapsulated at the tips: uniform and large-scale synthesis and high-performance electrocatalysts for oxygen reduction // *Chemistry*. 2015. Vol. 21 (40). P. 14022–14029. DOI: 10.1002/chem.201502040.
- Chua C. K., Pumera M. Renewal of sp² bonds in graphene oxides via dehydrobromination // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. P. 23227–23231. DOI: 10.1039/C2JM34358D.
- Zhang X., Zhou J., Song H. [et al.]. «Butterfly effect» in CuO/graphene composite nanosheets: a small interfacial adjustment triggers big changes in electronic structure and Li-ion storage performance // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 17236–17244. DOI: 10.1021/am505186a.
- Fedoseeva Yu. V., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. [et al.]. Insight into effect of water additive on carbon remaining in metal alloys after high-pressure hightemperature diamond synthesis // *Diamond and Related Materials*. 2016. Vol. 70 P. 46–51. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.09.023.
- Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Поворознюк С. Н., Смирнов Д. А. Электронная структура азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных ионами аргона: исследование методами РФЭС и XANES // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59, № 10. С. 2006–2010. DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44972.126.
- Hellgren N., Lin N., Broitman E. [et al.]. Thermal stability of carbon nitride thin films // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16 (11). P. 3188–3201. DOI: 10.1557/JMR.2001.0440.
- Bobenko N. G., Bolotov V. V., Egorushkin V. E., Korusenko P. M., Melnikova N. V., Nesov S. N., Ponomarev A. N., Povoroznyuk S. N. Experimental and theoretical study of electronic structure of disordered MWCNTs // *Carbon*. 2019. Vol. 153. P. 40–51. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104.
- Fujimoto Y., Saito S. Energetics and electronic structures of pyridine-type defects in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2011. Vol. 43 (3). P. 677–680. DOI: 10.1016/j.physe.2010.07.027.

НЕСОВ Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (SCOPUS): 35068425200

ResearcherID: J-3407-2013

Адрес для переписки: nesov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Несов С. Н. Сравнительный анализ структуры и химического состояния многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 94–97. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-94-97.

Статья поступила в редакцию 15.06.2020 г.

© С. Н. Несов