

# 不同氮掺杂浓度碳纳米管的制备 及其成键特性分析\*

张 宇 温 斌 宋肖阳 李廷举<sup>†</sup>

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

(2009 年 7 月 4 日收到; 2009 年 8 月 22 日收到修改稿)

采用化学气相沉积法, 以吡啶为氮源, 乙炔为碳源, 制备出了不同氮掺杂含量的碳纳米管. 使用透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线荧光光谱 (XPS) 对样品的形貌和成键特性进行了观察和分析. TEM 测试发现随着掺杂量的增大, 氮掺杂碳纳米管的竹节长度从 120 nm 减小为 40 nm 左右, 同时管身变得更加弯曲, 管壁变得粗糙. XPS 测试发现氮元素在碳纳米管中以“吡啶”、“吡咯”和“石墨”三种 C—N 键合方式存在. 结合三种价键的形成原因, 分析了氮掺杂浓度对键合形式的影响, 并根据价键的存在形式解释了碳纳米管形貌变化的原因.

**关键词:** 碳纳米管, 氮掺杂, XPS

**PACC:** 8115H, 6148, 3365F

## 1. 引 言

碳纳米管作为一种新型的一维纳米碳材料, 一经发现便受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>. 其独特的几何结构使其拥有优异的力学、电学和化学性能, 从而在场发射、纳米电子器件、储氢材料以及高强度复合材料等方面有着良好的应用前景<sup>[2-6]</sup>. 研究发现碳纳米管依据手性和直径的不同而呈现出不同的导电性<sup>[7]</sup>, 而单一手性和直径的碳纳米管目前还无法通过实验获得, 从而极大地限制了其在光电子方面的应用. 在碳纳米管中进行异质元素 (硼/氮) 掺杂可以有效控制碳纳米管的晶体结构和电子结构, 产生优于纯碳纳米管的物理化学性质, 因此成为目前研究的热点<sup>[8-11]</sup>.

氮是第 VA 族元素, 它的掺杂为碳纳米管提供了一个自由电子作为载流子, 从而提高其导电性. 1998 年 Sen 等人<sup>[12]</sup>采用化学气相沉积法, 以 Co 为催化剂, 在 1223 K 裂解吡啶, 制备出氮掺杂碳纳米管. 使用 UHV-STM 测定单根碳纳米管的导电率约为 1.2 nA/V, 远高于普通单、多壁碳纳米管. 掺杂后的碳纳米管导电性增强并统一表现为金属性, 这使

得其成为一种优良的场致发射材料. 2002 年, Wang 等人<sup>[13]</sup>通过在 n 型半导体 Si(100) 面上裂解酞菁亚铁作为催化剂制备出定向生长的氮掺杂碳纳米管阵列, 并测定其场发射性能, 最低开启电压为 1.5 V/ $\mu\text{m}$ , 在应用电压为 2.5 V/ $\mu\text{m}$  时, 电流密度高达 80  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 优于普通碳纳米管阵列. Li 等人<sup>[14]</sup>采用高温热解法制备了碳、碳氮和硼碳氮纳米管, 测试比较了三者的场发射性能, 结果表明氮掺杂碳纳米管具有最优的场发射性能. 这一优良的场发射性能使得掺杂碳纳米管将被广泛应用于冷发射电子枪、平板显示器等众多领域.

氮掺杂不但可以提高碳纳米管的导电性, 增强其场发射性能, 更重要的是掺杂后的碳纳米管的导电性完全取决于其化学成分, 不再依赖其手性和直径. 因此可以通过调控氮掺杂量的多少, 有效控制其形貌和导电性, 得到适合不同应用的掺杂产物. 本研究采用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD), 以纳米镍粒子为催化剂, 通过改变氮源和碳源的相对量, 制备出了不同氮含量的碳纳米管. 通过透射电子显微镜 (transmission electronic microscopy, TEM)、电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS)、能量过滤

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50402025, 50234020), 大连理工大学光电子与材料加工交叉学科建设基金 (批准号: 0204-872X56) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: tjuli@dlut.edu.cn

透射电镜 (energy-filtered transmission electronic microscopy, EFTEM) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrum, XPS) 对样品的形貌、结构和组分进行表征,研究了氮掺杂浓度的变化对生成碳纳米管形貌和成键性能的影响.

## 2. 实 验

实验采用溶胶凝胶法制备的镍/硅藻土作为催化剂,其制备方法如下:将 10g 分析纯  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 20g 分析纯  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别溶于适量的去离子水中,然后将它们充分混合配成  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液.将精制硅藻土加入 30g 分析纯  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中搅拌成悬浊液,搅拌的同时缓慢地向其中加入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液,进行共沉淀.将沉淀物过滤并洗涤,然后在红外灯下进行烘干,使其变成浅蓝色的粉末,最后在  $600^\circ\text{C}$  氮气保护下(氮气流量 700 ml/min)培烧 20 min 制成实验用的镍/硅藻土催化剂.最后所得的产物是负载着 NiO 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  都起分散 NiO 的作用,使混合物变得疏松,增大催化剂的表面积.

实验时将装有 1.0 g 催化剂的瓷舟放入管式电阻炉的石英管反应室中,在反应前通入 Ar 气排出石

英管中的空气,随后升温到  $500^\circ\text{C}$ ,用 100 ml/min 的  $\text{H}_2$  将催化剂还原 15 min,之后升温到反应温度  $850^\circ\text{C}$ ,同时通入流量为 50 ml/min 和 100 ml/min 的  $\text{H}_2$  和 Ar 作为保护气体,当达到反应温度后 4 ml 吡啶作为氮源在  $100^\circ\text{C}$  下缓慢蒸发通入到反应室中,与此同时分别通入流量 0, 20, 40, 60, 80 ml/min 的乙炔气体进行反应,生成不同掺杂浓度的氮掺杂碳纳米管,并将相应的产物标记为 a, b, c, d 和 e. 原始产物需要提纯以得到更为纯净的氮掺杂碳纳米管,首先将产物用氢氟酸浸泡以除去催化剂载体  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,过滤清洗后再加入过氧化氢和适量稀盐酸,以除去镍催化剂和反应生成的无定形碳,从而得到最终产物.将提纯后的样品在 TECNAL G220 型透射电子显微镜观察其形貌和微观结构;并用透射电镜自带的 GIF2001 型高能电子损失谱结合能量过滤元素分布成像研究了氮元素在产物中的分布情况;还使用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱测定样品的氮含量,并通过分析 N1s 电子能级的 XPS 光谱对氮元素在产物中的键合形式作出了详细分析.

## 3. 结果与讨论

图 1 为不同氮掺杂浓度碳纳米管的透射电镜形貌图.

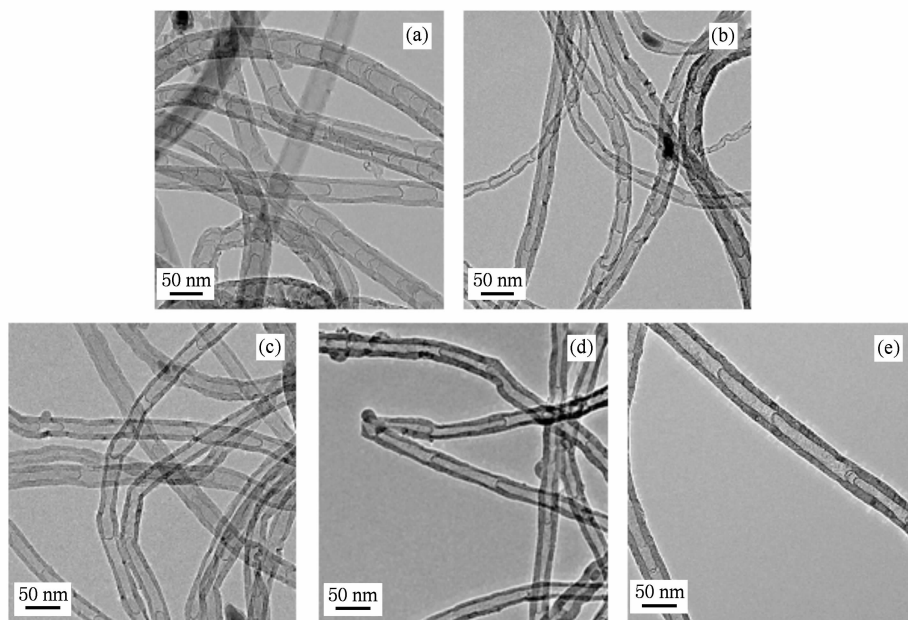


图 1 氮掺杂浓度分别为(a) 3.32 at. % ;(b) 2.20at. % ;(c) 2.06at. % ;(d) 1.94at. % ;(e) 1.77at. % 的碳纳米管的透射电镜形貌图

如图 1 所示制备的样品为直径为 30—50 nm 的竹节状碳纳米管,这是氮掺杂碳纳米管的典型形貌特征. XPS 测试发现从样品 *a* 到样品 *e* 氮掺杂浓度逐渐降低(具体含量见表 1),随着掺杂浓度的改变,生成产物的形貌也发生明显的改变. 当样品的氮掺杂浓度最高时,它的竹节最密集,其长度约为 30—50 nm(见图 1(a)),随着氮掺杂浓度的降低,竹节逐渐变得稀疏,其长度增大到 120 nm 左右(见图 1(e)). 并且当氮掺杂浓度较小时,管身平直,外管壁较为平滑;随着氮掺杂浓度的增大,碳纳米管由较为平直变得弯曲,同时管壁由于缺陷的增多而变得粗糙.

透射电镜中自带的电子能量损失谱可用来表征产物的价键结构和成分. 选取样品 *a* 进行了 EELS 测试,其结果如图 2 所示.

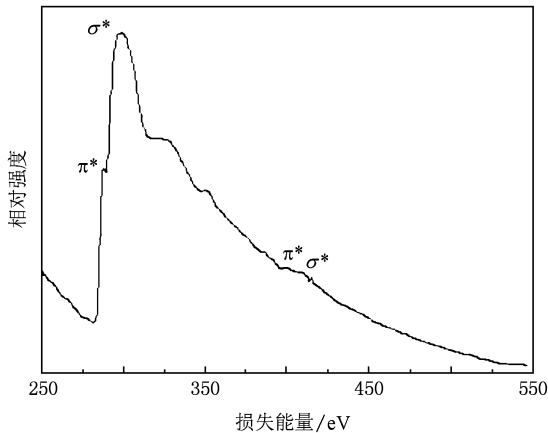


图 2 氮掺杂多壁碳纳米管(样品 *a*)的高能电子损失谱

图 2 中碳元素和氮元素的 *K* 吸收边分别位于

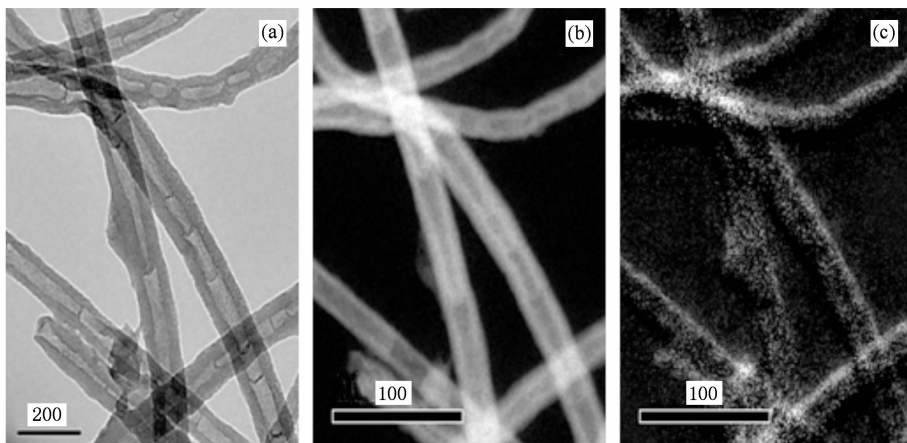


图 3 氮掺杂多壁纳米管(样品 *d*)的能量过滤透射电镜元素分布图 (a)零损失谱图;(b)碳元素分布图;(c)氮元素分布图

285 eV, 400 eV, 并且都表现出了  $\pi^*$  和  $\sigma^*$  峰的精细结构. 碳原子位于 285 eV 处的峰代表 1s 电子向  $\pi^*$  杂化轨道的跃迁,位于 298 eV 处的峰代表 1s 电子向  $\sigma^*$  杂化轨道的跃迁;氮原子位于 399.0 eV 处的峰代表 1s 电子向  $\pi^*$  杂化轨道的跃迁,位于 405.0 eV 处的峰代表 1s 电子向  $\sigma^*$  杂化轨道的跃迁. 这表明了氮原子和碳原子均形成了  $sp^2$  杂化,氮原子已经成功掺杂到碳纳米管的石墨网格中<sup>[8, 15, 16]</sup>.

为观察碳氮元素在碳纳米管中的分布形式,利用透射电镜附带的能量过滤成像系统对样品 *d* 中的碳、氮元素进行了表征. 图 3 为碳纳米管在零损失和能量过滤情况下的 TEM 图像.

如图 3 所示氮元素比较均匀的分布在碳纳米管中,进一步说明氮原子参与到碳纳米管的成键过程中,而不是在碳纳米管上的吸附.

以上试验结果表明,当氮原子参与到碳纳米管的成键中时会破坏碳纳米管原有的平直管状结构,生成规则的竹节形. 并且随着氮掺杂浓度的增加竹节变得更加密集. 理论和试验研究认为氮原子的共价成键会破坏碳纳米管晶格的六角蜂巢结构<sup>[17, 18]</sup>. Sjöström 的计算表明<sup>[18]</sup>,当氮原子与碳原子形成共价键时更倾向于形成五元环,其形成可以使系统能量降低 71.4 kJ/mol,当五元环中包含两个氮原子时甚至可以使系统能量降低 97.0 kJ/mol. 因此氮元素的掺杂将会破坏石墨层的六方网格结构,生成更多的含氮五元环,进而使得碳纳米管形成弯曲闭合的端口,从而产生竹节形状. 由竹节的形成原因可推断出氮掺杂浓度的增加,促使五元环的增加从而使得闭合竹节越来越密集.

为了得到产物中氮掺杂的具体浓度,使用 XPS

测定了样品中各种元素的 1s 电子结合能. 如图 4 所示, C1s 和 N1s 峰分别位于 285 eV 和 400 eV 处. 533 eV 对应于 O1s 峰, 它来自于样品在空气中吸收的氧气.

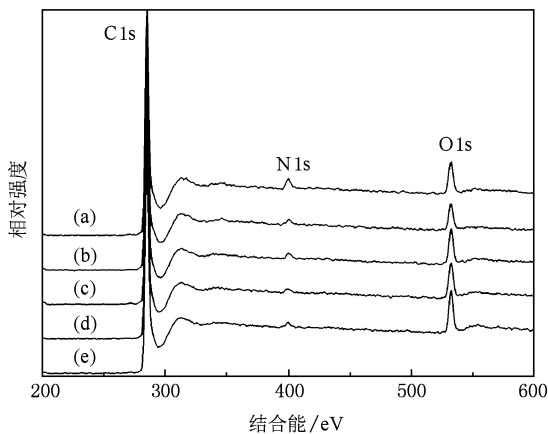


图 4 氮掺杂浓度分别为 (a) 3.32at. % ; (b) 2.20at. % ; (c) 2.06at. % ; (d) 1.94at. % ; (e) 1.77at. % 的碳纳米管的 XPS 能谱图

对 XPS 图谱中 C1s 和 N1s 峰下包含的面积进行积分计算, 将两者相比较得到样品中氮的含量, 如表 1 所示分别为 3.32, 2.20, 2.06, 1.94, 1.77 at. % .

表 1 制备样品中的氮及不同形式 C—N 键的含量

样品	a	b	c	d	e
氮掺杂浓度 /at. %	3.32	2.20	2.06	1.94	1.77
吡啶式 C—N 键浓度/%	21.9	19.6	13.5	10.3	9.3
吡咯式 C—N 键浓度/%	57.5	66.2	77.5	84.1	87.8
石墨式 C—N 键浓度/%	20.6	14.2	9.0	5.6	2.9

图 5 是 N1s 芯电子能级 XPS 谱, 它可以表征碳纳米管中氮元素不同形式的化学键合态.

对图谱采用高斯方法进行了分峰拟合, 得到了重复性较高的三条曲线, 其结合能分别位于 399.0 eV, 400.8 eV 和 405.3 eV 处<sup>[13]</sup>. 这表明氮元素在碳纳米管中以三种形式存在, 对应于 399.0 eV 的氮原子仅仅贡献了一个 p 电子参与到碳管的成键中, 因此具有最低的结合能, 俗称为吡啶式的氮形态; 而位于 400.8 eV 的氮原子贡献出两个 p 电子与碳原子形成共价键, 俗称为吡咯式的氮形态, 由图中可以看到, 这一价态的氮原子在掺杂碳纳米管中占据的比重最大, 绝大多数的氮原子以这种形态存在; 而 405.3 eV 处的氮原子不仅具有最大的结合能而且

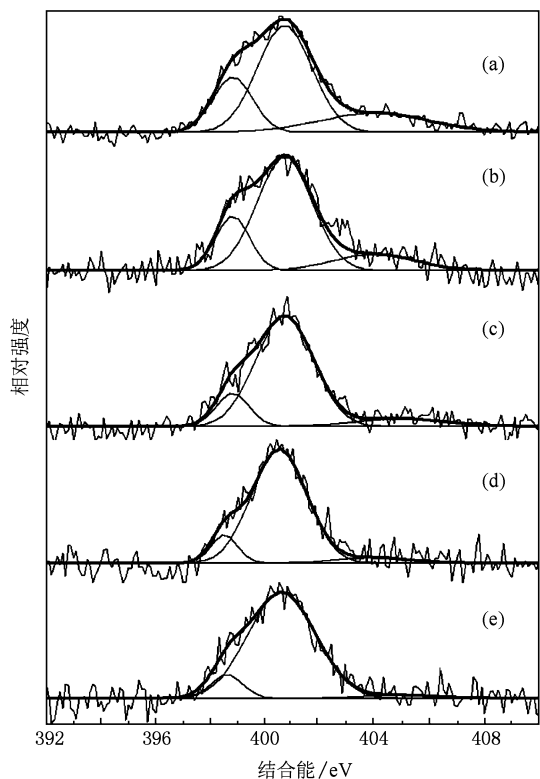


图 5 氮掺杂浓度分别为 (a) 3.32at. % ; (b) 2.20at. % ; (c) 2.06at. % ; (d) 1.94at. % ; (e) 1.77at. % 的碳纳米管的 N1s 芯电子能级 XPS 能谱图

具有最大的半峰宽度, 这说明此处氮原子有多种化学键合态, 不仅有贡献出三个 p 电子参与成键的石墨式的氮原子, 还有与空气中的氧元素结合的氮原子, 为方便起见, 仍称其为石墨式氮原子<sup>[19-21]</sup>. 对这三个峰值的积分面积进行比较, 发现随着氮掺杂量的变化, 氮原子的存在形式也发生着变化. 如表 1 所示, 随着氮含量的增多, 吡啶和石墨式氮原子的比例则明显增多, 吡咯式氮原子的比例逐渐降低.

以上分析表明样品中的碳氮元素化学键合态随掺杂浓度的变化而发生改变. 其变化规律可用来解释氮掺杂浓度对碳纳米管形貌的影响. 碳纳米管中的碳元素通过  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化混合成键, 其中  $sp^2$  杂化为主要的成键方式. 吡啶式的氮原子主要与  $sp^3$  杂化碳原子形成共价键; 而吡咯式的氮则主要参与到  $sp^2$  杂化碳原子的成键中去. 在碳纳米管中碳元素通常以  $sp^2$  杂化形式存在, 氮掺杂浓度的增高会使得原本平直的石墨层发生扭曲, 破坏碳原子之间原有的成键方式导致更多  $sp^3$  杂化碳原子的出现, 并且与吡啶式的氮原子形成共价键. 因此随着氮掺杂浓度的增大, 吡啶式氮原子的浓度也相应随之增

大. 同时, 吡啶式的氮原子由于与  $sp^3$  杂化碳原子形成共价键, 是导致碳纳米管形成五元环主要原因, 因此随着氮掺杂浓度和吡啶式氮原子浓度的增加, 碳纳米管的竹节形状变得更加密集. 而吡咯式的氮由于与  $sp^2$  型碳形成共价键, 因此它只存在于石墨层中的六元环中不会形成封闭的竹节, 对碳纳米管的形貌影响不大<sup>[22]</sup>. 因此吡咯式氮元素随着氮掺杂浓度的增大而减小. 由 XPS 测试结果可知石墨式的氮原子形成能较高并且具有多种成键方式, 所以在氮掺杂浓度较低时很难形成. 同时氮掺杂浓度增大使得氮原子无法全部参于到成键中去, 这部分氮原子便与空气中的氧原子结合, 从而造成石墨式氮原子半峰宽度的增加和浓度的增大.

## 4. 结 论

利用化学气相沉积法, 以纳米镍为催化剂, 通

过调整碳源和氮源的相对含量, 制备出氮掺杂浓度在 1.77at. %—3.32at. % 之间的碳纳米管. 高能电子损失谱和能量过滤色谱成像表明氮元素较为均匀的掺杂到碳纳米管中并与碳原子形成了共价键. TEM 发现随着氮掺杂浓度的增加碳纳米管的竹节变得密集, 管身由平直变得弯曲, 管壁由光滑变得粗糙. XPS 测试表明氮元素在碳纳米管中以吡啶、吡咯和石墨三种形式存在. 其中吡啶式氮原子主要与  $sp^3$  型碳原子形成共价键, 它是生成五元环产生竹节状碳纳米管的主要原因, 其浓度随着氮掺杂浓度的增大而增大; 吡咯式的氮原子存在于石墨层中的六元环, 它不会形成封闭的竹节对碳纳米管的形貌影响不大, 其浓度随着氮掺杂浓度的增大而减小; 而石墨式的氮原子由于形成能较高, 也随着氮掺杂浓度的增大而增大.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Deheer W A, Bacsu W S, Chatelain A, Gerfin T, Humphrey-Baker R, Forro L, Ugarte D 1995 *Science* **268** 845
- [3] Dillon A C, Jones K M 1997 *Nature* **386** 377
- [4] Lourie O, Wang H D 1998 *J. Mater. Res.* **13** 2418
- [5] Yi S P, Zhang H Y, Ou-Yang Y, Wang Y H, Pang J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in Chinese) [易双萍、张海燕、欧阳玉、王银海、庞晋山 2006 物理学报 **55** 2644]
- [6] He C S, Wang W L, Chen G H, Li Z B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S241 (in Chinese) [何春山、王伟良、陈桂华、李志兵 2009 物理学报 **58** S241]
- [7] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204
- [8] Zhong D, Liu S, Zhang G Y, Wang E G 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5939
- [9] Satishkumar B C, Govindaraj A, Harikumar K R, Zhang J P, Cheetham A K, Rao C N R 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 473
- [10] Chen G D, Wang L D, Zhang J Q, Cao D C, An B, Ding F C, Liang J K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、张教强、曹得财、安博、丁富才、梁锦魁 2009 物理学报 **58** 1190]
- [11] Ding P, Liang E J, Zhang H R, Liu Y Z, Liu H, Guo X Y, Du Z L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 237 (in Chinese) [丁佩、梁二军、张红瑞、刘一真、刘慧、郭新勇、杜祖亮 2003 物理学报 **52** 237]
- [12] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A, Harikumar K R, Raina G, Zhang J P, Cheetham A K, Rao C N R 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671
- [13] Wang X, Liu Y, Zhu D B, Zhang L, Ma H Z, Yao M, Zhang B L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2186
- [14] Li Q, Liang E J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5931 (in Chinese) [李强、梁二军 2005 物理学报 **54** 5931]
- [15] Terrones M, Terrones H, Grobert N, Hsu W K, Zhu Y Q, Hare J P, Kroto H W, Walton D R M, Kohler-Redlich P, Ruhle M, Zhang J P, Cheetham A K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3932
- [16] Golberg D, Bando Y, Bourgeois L, Kurashima K, Sato T 2000 *Carbon* **38** 2017
- [17] Hellgren N, Johansson M P, Broitman E, Hultman L, Sundgren J E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5162
- [18] Sjöström H, Stafström S, Boman M, Sundgren J E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336
- [19] Ronning C, Feldermann H, Merk R, Hofsäss H, Reinke P, Thiele J U 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2207
- [20] Marton D, Boyd K J, Al-Bayati A H, Todorov S S, Rabalais J W 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 118
- [21] Casanovas J, Ricart J M, Rubio J, Illas F, Jimenez-Mateos J M 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8071
- [22] Jang J W, Lee C E, Lyu S C, Lee T J, Lee C J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2877

# Synthesis and bonding properties of carbon nanotubes with different nitrogen contents\*

Zhang Yu Wen Bin Song Xiao-Yang Li Ting-Ju<sup>†</sup>

(*School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 4 July 2009; revised manuscript received 22 August 2009)

## Abstract

N-doped carbon nanotubes with different nitrogen contents were synthesized by CVD with pyridine as nitrogen source and acetylene as carbon source. The samples' morphology and bonding properties were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). TEM images showed that with the increasing nitrogen content, the average bamboo segment distance of the carbon nanotubes decreased from 120 nm to 40 nm and more flexural tubes with coarse surface was obtained. XPS results revealed that there are pyridinic, pyrrolic and graphitic types of C-N bonds in the N-doped carbon nanotubes. The effect of nitrogen content on the bonding property was analyzed. And the change in morphology with increasing nitrogen content was explained by the difference in bonding forms.

**Keywords:** carbon nanotubes, nitrogen-doped, XPS

**PACC:** 8115H, 6148, 3365F

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50402025, 50234020) and the Interdiscipline Foundation for Photoelectron and Material of Dalian University of Technology (Grant No. 0204-872X56).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: tjuli@dlut.edu.cn