

大面积 N-掺杂定向碳纳米管阵列的制备与表征

拜晓东 王 野* 吴建军 梁 吉

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要: 采用无模板的化学气相沉积(chemical vapour deposition, CVD)法, 以二甲苯和乙二胺为反应物, 二茂铁为催化剂, 以石英玻璃为衬底, 制备了大面积、垂直于石英衬底生长、掺杂 N 的定向碳纳米管阵列。扫描电镜检测表明制备的定向碳纳米管阵列具有很好的定向性, 而且管身平直。高分辨透射电镜的检测表明制备的碳纳米管具有较好的石墨化程度和较高的纯度, 首次在碳纳米管内腔中发现了原位生长的“类富勒烯”结构。拉曼光谱的检测表明制备的定向碳纳米管阵列中含有大量的单壁碳纳米管。X 射线光电子能谱检测表明 N 原子成功地被掺进了碳纳米管中, 而且 N 原子的百分比随着碳源中 N 原子浓度的增加而增加, 当碳源中 $n_{\text{C}}:n_{\text{N}}$ 比为 1:1 的时候, 在掺杂的碳纳米管中 N 原子的物质的量分数可以达到 2.51%。

关键词: N-掺杂; 定向碳纳米管

中图分类号: O613.71; O613.61; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0304-05

The Fabrication and Characterization of N-doped Aligned Carbon Nanotube Arrays in Large Area

BAI Xiao-Dong WANG Ye* WU Jian-Jun LIANG Ji

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Large-area N-doped aligned carbon nanotube (ACNT) arrays perpendicular to the quartz substrate were synthesized by the chemical vapor deposition method (CVD) without template. Xylene and Ethylenediamine were selected as carbon and nitrogen feedstock respectively. Ferrocene was taken as the catalyst. Scanning electron microscopy (SEM) characterizations showed that the highly aligned synthesized ACNT arrays were composed of fairly straight carbon nanotubes with good graphite structures and high purity as confirmed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) characterizations. Moreover, HRTEM characterizations also revealed the *in-situ* growth of “fullerene-like” structure in the carbon nanotubes for the first time. Raman spectrum revealed abundant single-walled carbon nanotubes in the ACNT arrays. X-ray photoelectron spectrum characterizations showed that N atom was incorporated in the ACNT arrays successfully and its percentage increased with the increase of nitrogen source in the feedstock. When the mole ratio of the N atom to C atom was equal to 1:1, the incorporated N atoms in the ACNT arrays could reach as high as 2.51% in mole unit.

Key words: N-doped; aligned carbon nanotube arrays

0 引 言

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)自从被发现以来就以其优异的物理和化学性能^[1]引起了广大研

究人员的极大关注, 这些性能使得它作为典型的一维纳米材料在诸如纳米电子器件^[1]、场发射^[2], 以及作为增强相制备高强度的复合材料^[3]等领域具有广阔的应用前景。由于用 B 或者 N 对碳纳米管掺杂可

收稿日期: 2004-08-10。收修改稿日期: 2004-12-02。

国家自然科学基金重点项目(No.10332020)资助。

*通讯联系人。E-mail: wangye02@mails.tsinghua.edu.cn

第一作者: 拜晓东, 男, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 定向纳米碳管的制备、改性及应用。

以调制碳纳米管的力学和电学性能^[3],因此掺杂的碳纳米管也逐渐成为一个新的研究热点。

定向碳纳米管 (Aligned Carbon Nanotubes, ACNTs) 作为生长方向一致的碳纳米管,可以充分发挥碳纳米管沿轴向优异的电荷传输性能,使得其在很多场合有很广阔的应用前景。如何通过掺杂调控定向碳纳米管的电学性能是实现这些应用的关键。Terrones 等人以激光刻蚀的钴薄膜为催化剂,在 1050 °C 下催化裂解二氯氨基三唑首次制备了定向的 N-掺杂的碳纳米管阵列^[4]。Sen 等人^[5]制备了 N-掺杂的碳纳米管,确认其化学计量比近似为 $C_{12}N$,而且 N 原子是以 sp^2 的方式与碳原子的晶格结合在一起,发现这些掺杂的碳纳米管的隧道电导要高于未掺杂的碳纳米管,但是这些掺杂的碳纳米管的热稳定性较差,很容易被氧化。有文献报道^[3]在激光刻蚀的 Fe 衬底上裂解三聚氰胺制备 N 掺杂的定向碳纳米管,但是这个方法的产物并不完全是碳纳米管,而是碳纳米管和碳纤维的混合物。

上述文献报道的方法均需要预先制备衬底,工艺过程较为复杂,且不能实现 N 掺杂定向碳纳米管的连续生长,因此获得的定向碳纳米管的长度有限,限制了其应用范围。如何利用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD) 这一制备定向碳纳米管阵列的主要方法,而又无需通过特殊处理的衬底来实现 N 掺杂的定向碳纳米管的可控连续生长就是本文研究的主要问题。我们探索了以二茂铁为催化剂,二甲苯和乙二胺为碳源和氮源,在石英玻璃衬底上制备了大面积 (大于 4 cm²) N-掺杂的定向碳纳米管阵列,并对制备的 N-掺杂定向碳纳米管阵列进行了表征。

1 实验部分

制备掺杂碳纳米管阵列的装置如图 1 所示。碳纳米管阵列的生长以石英玻璃为衬底,以二甲苯为碳源,乙二胺为氮源,二茂铁为催化剂。将二茂铁溶解在二甲苯和乙二胺的混合溶液中,并在反应过程中连续进给。首先将石英衬底放入管式电阻炉的适当位置,然后在 Ar 保护下加热到反应温度(700~800 °C)。当加热到反应温度后通入流量分别为 300 sccm (Standard Cube Centimeter per Minute) 和 2000 sccm 的 H₂ 和 Ar, 同时将溶有二茂铁的二甲苯和乙二胺混合溶液连续进给到反应室中,流量控制为 0.4 mL·min⁻¹。在 H₂ 和 Ar 的输运作用下,二茂铁和乙二

胺到达石英衬底的位置,由二茂铁分解产生的 Fe 原子团簇会附着在石英衬底上,在这些 Fe 原子团簇的催化作用下,由二甲苯和乙二胺裂解产生的 C 原子会生成碳纳米管,与此同时,乙二胺裂解产生的 N 原子也会进入碳纳米管中。调节反应时间可以获得不同厚度的定向碳纳米管薄膜。反应结束后,制备的定向碳纳米管薄膜在 Ar 的保护下冷却到室温。

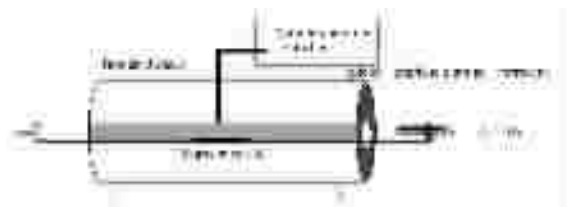


图 1 制备 N 掺杂定向碳纳米管阵列的装置示意图

Fig.1 Equipment for the fabrication of N-doped ACNTs

使用场发射扫描电镜 (SEM, scanning electronic microscopy, LEO1530) 对制备的定向碳纳米管薄膜的形貌进行表征。为了表征定向碳纳米管薄膜的晶化程度,使用场发射高分辨透射电镜(HRTEM, high-resolution transmission electronic microscopy, JEOL 2010F) 和拉曼光谱 (Raman spectroscopy, RM1000, Renishaw Co.)对样品进行了检测。为表征 N 原子在定向碳纳米管薄膜中的掺杂情况,采用 X 射线光电子能谱(XPS, X-ray photoelectron spectrum, PHI 5300 ESCA system)进行了检测。

2 结果与讨论

图 2 为 N 掺杂的定向碳纳米管样品的扫描电镜图像(反应物中 C 和 N 的物质的量比为 3:1,反应时间为 30 min)。图 2a 为制备的碳纳米管样品的宏观形貌,从图中可以明显看到其厚度约为 90 μm,并且可以很容易地从石英衬底上剥离下来而不破坏其定向性。图 2b 为制备的定向碳纳米管阵列的低倍扫描电镜图像,从图中可以看出在石英衬底上的定向碳纳米管具有高度的定向性,碳纳米管的管身平直,弯曲很少,样品表面杂质也很少。图 2c 为图 2b 的局部放大图像,可以看出制备的碳纳米管管径细而且均匀,平均管径为 20 nm 左右,明显小于相同条件下制备的未掺杂 N 的定向碳纳米管管径 (50~60 nm)。由于所制备的碳纳米管阵列的面积只由衬底的面积所决定,因而增大衬底面积即可获得大面积的定向碳纳米管阵列。图 2d 为制备的定向碳纳米管阵列的上表面,可以看到制备的碳纳米管阵列的上表面平整干净,基本没有非晶碳和其他缺陷。

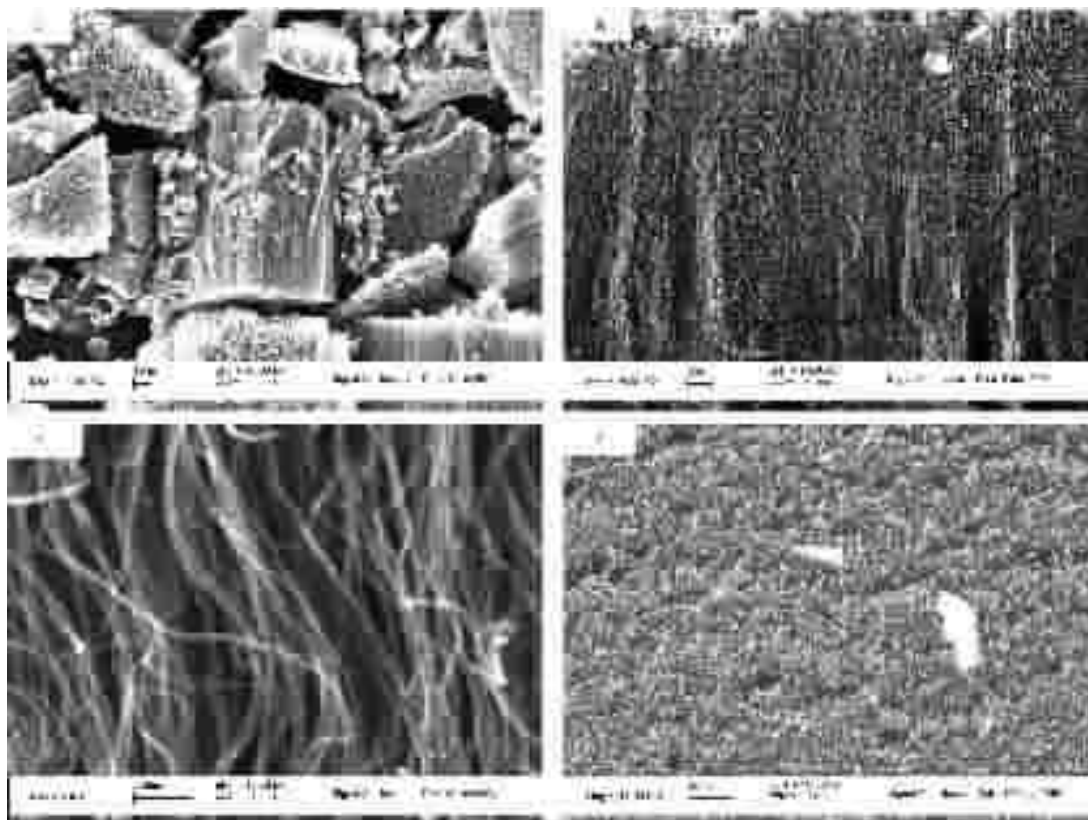


图 2 N-掺杂定向碳纳米管的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of N-doped ACNTs

(a) macroscopical image; (b~c) side images of ACNTs; (d) top image of ACNTs

图 3 为制备的定向碳纳米管的高分辨透射电镜图像。从图 3a 可以看出制备的碳纳米管管身平直,管径分布均匀而且细小,呈规则的竹节状。图 3b 是单根碳管的高分辨照片,从图中可以看到制备的碳管中空明显,管壁很薄,管壁的石墨片层排列整齐,管壁很干净,没有粘附非晶碳等杂质;而且在碳管的

内腔存在有类似富勒烯结构的空心碳球,这是首次在碳管中发现原位生长的“类富勒烯”结构,由于在碳管中填充进富勒烯后可以调制碳纳米管的电子态,因此我们制备的掺杂定向碳纳米管薄膜有可能在微电子器件等领域获得应用。

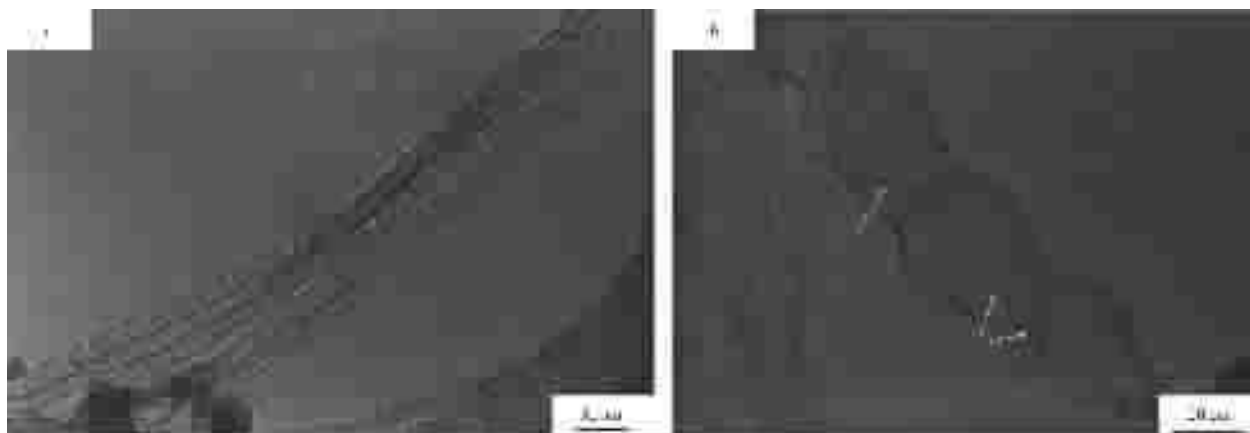


图 3 N-掺杂定向碳纳米管样品的 HRTEM 图像

Fig.3 HRTEM images of N-doped ACNTs

(a) bamboo-like CNTs; (b) “fullerene-like” structure in N-doped CNTs (see the arrows)

由于 HRTEM 往往只能给出样品局部的结构信息,因而采用 Raman 光谱对制备的样品进行了进一步的检测,从而给出样品整体的晶化程度。图 4 为制备的纳米管样品的 Raman 光谱图,图 4b 为图 4a 的低频段($100\sim 400\text{ cm}^{-1}$)的放大。图 a 中位于 1579 cm^{-1} 位置的 G 峰为碳纳米管管壁完整的六元碳环的峰,而位于 1330 cm^{-1} 处的 D 峰是对应于碳纳

管的缺陷(如五元碳环和七元碳环)和非晶碳的峰。由于通过 HRTEM 的检测我们看到制备的碳纳米管表面洁净,因此,我们认为这里的 D 峰应该主要是来自于碳纳米管的竹节结构和“类富勒烯”结构。因为要形成竹节和“类富勒烯”结构,必须在碳纳米管的侧壁引入五元或者七元环来形成封闭结构。

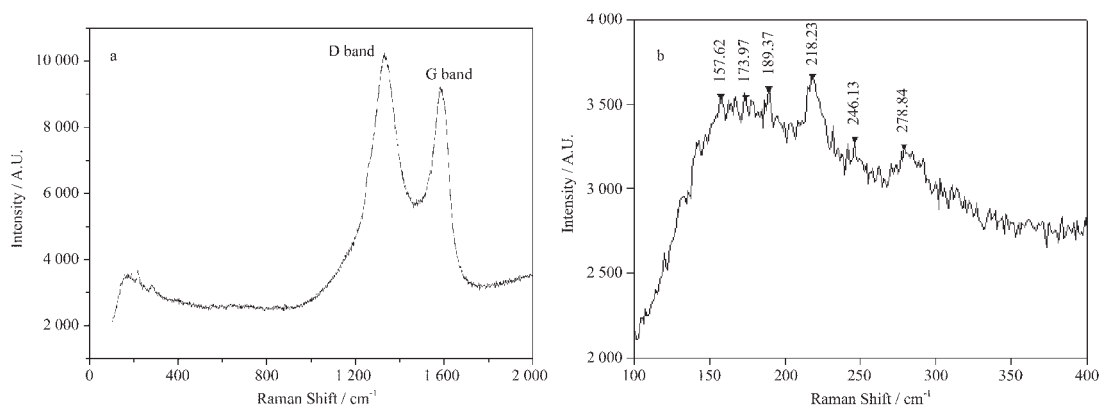


图 4 N-掺杂定向碳纳米管样品的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of N-doped ACNTs

由于在拉曼谱图上,波数为 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的范围内的峰对应于单壁碳纳米管的环呼吸振动模式,因此是鉴别单壁碳纳米管的有效方式。从图 4b 可以看到,在 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内存在很多单壁碳纳米管的特征峰,这说明在该定向碳纳米管阵列中存在一定量的单壁碳纳米管。根据公式 $d=224\times\omega^{-1}$ (其中 ω 为拉曼谱图上单壁碳纳米管特征峰的波数, d 为相应的单壁碳纳米管的直径)可以定量计算和某一个特征峰相应的单壁碳纳米管的直径。在图 4b 中所有单壁碳纳米管的特征峰中,以波数为 218.23 cm^{-1} 强度最大,由此可见制备的样品中大部分的单壁碳纳米管管径约为 1 nm 。

为了表征 N 原子在定向碳纳米管薄膜中掺杂的具体情况,我们采用 XPS 对制备的样品进行了检测。图 5 是 N1s 电子的 XPS 表征结果,其中曲线 a 是原始检测结果;为了在其中提取相关数据,得到 N 原子在定向碳纳米管阵列中和 C 原子具体的结合形态,我们对曲线 a 进行了分峰,得到了三条曲线,如图中曲线 b,c,d 所示,其结合能分别为 398.61 eV , 400.98 eV 和 404.87 eV ,这表明产物中的 N 是以三种形态存在的;为了检验我们的分峰结果是否合理,我们又对分峰得到的三条曲线进行了拟合,得到了图中所示的曲线 e。从图中可以明显看到,我们分峰后拟合的曲线 e 和由原始检测数据得到的曲线

a 吻合很好,由此可见,我们的分峰结果是合理可信的。根据文献^[3]的报道,结合能为 398.61 eV 的 N 原子是导致碳纳米管的形态改变,产生竹节状碳管的原因;根据文献^[6]报道,结合能为 400.98 eV 的 N 原子是取代了碳纳米管中 C 原子的 N 原子;而由于制备的产物中存在一定的 O 元素,因此我们认为结合能为 404.87 eV 的第三个峰代表以 $(\text{NO}_2)^{-1}$ 的形式存在的 N 原子。当反应物中 C、N 的物质的量比为 3:1 的时候,通过对 XPS 检测结果的计算可知产物中 N 原子所占物质的量分数比为 1.66%,当提高反应物中 N 原子的浓度使得 C、N 的物质的量比为 1:1 的时候,产物中 N 原子的物质的量分数可

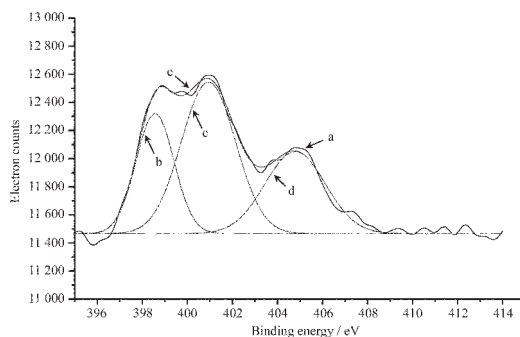


图 5 N-掺杂定向碳纳米管中 N1s 的 XPS 表征

Fig.5 XPS token of N1s in N-doped ACNTs

(a) Initial Curve; (b~d) Curves after separating apex; (e) Simulation Curve

以达到 2.51%。

3 结 论

采用无模板的化学气相沉积法制备了大面积的 N 掺杂定向碳纳米管阵列。扫描电镜检测表明制备的 N 掺杂碳纳米管生长速度约为 $3\ \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, 而且高度定向排列, 管身平直。高分辨透射电镜检测显示制备的定向碳纳米管晶化程度好, 管壁薄且洁净, 并首次在碳纳米管内腔发现了原位生长的“类富勒烯”结构。拉曼光谱的检测表明制备的定向管薄膜中有一定量的单壁碳纳米管存在。X 射线光电子能谱的检测显示在 N 掺杂定向碳纳米管薄膜中 N 原子是以三种形态存在的, 其掺杂比例可以达到 2.51%。由于我们制备的定向碳纳米管独特的晶体结构, 因此可以预见其可能会在一些纳米器件中获得广泛的

应用。

参考文献:

- [1] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, **1998**.
- [2] de Heer W A, chatelain A, Ugarte D. *Science*, **1995**, **270** (5239):1179~1180
- [3] Terrones M, Nicole G, Humberto T. *Carbon*, **2002**, **40**:1665~1884
- [4] Terrones M, Grobert N, Olivares J, et al. *Nature*, **1997**, **388**: 52~57
- [5] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **287**:671~677
- [6] Terrones M, Redlich P, Grobert N, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:655~663