

氮掺杂的三层碳纳米管的制备

王志永¹ 赵可可^{1,2} 施祖进^{*,1} 顾镇南¹ 金朝霞²

(¹ 北京分子科学国家实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室,

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(² 中国人民大学化学系, 北京 100872)

摘要: 利用气相扩散法将酞菁铁分子填充入双层碳纳米管的内部空腔中, 通过高温加热使酞菁铁裂解, 制备了氮掺杂的三层碳纳米管。高分辨透射电子显微镜观测表明, 由酞菁铁生成的内层管的缺陷较多, 管壁不平直, 并且有竹节状结构, 这可能是由于氮原子引起的。在电子束照射下, 内层管的稳定性较差。通过与酞菁铁在宏观基底上的裂解作比较, 探讨了三层碳纳米管的生成机理。

关键词: 双层碳纳米管; 三层碳纳米管; 酞菁铁; 氮; 限域

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1237-05

Preparation of Nitrogen-Doped Triple-Walled Carbon Nanotubes

WANG Zhi-Yong¹ ZHAO Ke-Ke^{1,2} SHI Zu-Jin^{*,1} GU Zhen-Nan¹ JIN Zhao-Xia²

(¹Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(²Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872)

Abstract: Nitrogen-doped triple-walled carbon nanotubes(TWNTs) were prepared by encapsulation and pyrolysis of iron(II) phthalocyanine in the interior space of double-walled carbon nanotubes(DWNTs). The newly formed innermost wall of TWNTs are corrugated, have more defects and are less stable under electron irradiation than the original DWNTs. These structural characteristics are probably related to the nitrogen atoms in the innermost wall of TWNTs. The growth mechanism of TWNTs is discussed based on the experimental results and the previous reports of pyrolysis of iron(II) phthalocyanine on substrates.

Key words: DWNTs; TWNTs; iron phthalocyanine; nitrogen; confinement

0 引言

碳纳米管作为一种典型的一维材料, 具有多样的结构和丰富的性质^[1]。除了广受关注的单层碳纳米管(SWNTs)和多层碳纳米管(MWNTs)以外, 可视为这二者之间过渡的层数较少的碳纳米管(如双层碳纳米管(DWNTs)和三层碳纳米管(TWNTs)等)也因为

具有独特的性质而引起了研究者的兴趣。例如, DWNTs 的外层管被功能化之后, 其内层管仍然可以保持原有的性质^[2]; DWNTs 和 TWNTs 在高温下具有很高的延展性^[3]; Liu 等^[4]合成的层数为 2~5 的碳纳米管比 SWNTs 和大直径的 MWNTs 具有更优异的场发射性能。然而, 可控地合成一定层数的碳纳米管仍然是一个难题。

收稿日期: 2008-05-06。收修改稿日期: 2008-06-27。

国家自然科学基金(No.90206048, 20771010)、科技部 973MOST(No.2006CB932701)和 863(No.2007AA03Z311)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zjshi@pku.edu.cn

第一作者: 王志永, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 碳原子簇化学。

另一方面,在碳纳米管的骨架上引入杂原子进一步丰富了碳纳米管的结构和性质。实验和理论研究均表明,硼和氮掺杂的碳纳米管都是金属性的^[5-7];与纯碳纳米管相比,氮掺杂的碳纳米管表现出更高的反应活性^[8]。

由于碳纳米管具有空腔结构,在其内部填充入其它物质并进行化学反应,是对碳纳米管的结构进行改造的有效方法。目前已经发现有多种物质(例如富勒烯^[9]、PTCDA^[10]等)可以在碳纳米管的内部发生化学反应,生成一个新的碳纳米管,从而增加碳纳米管的层数。与常用的合成碳纳米管的方法(如电弧法^[11]和化学气相沉积法^[12])相比,这种方法具有高度的可控性。近期,我们利用二茂铁在 SWNTs 和 DWNTs 内的高温裂解,分别制备了 DWNTs 和 TWNTs^[13,14]。作为此项工作的延续,在本工作中,我们选择了含氮的前驱体(即酞菁铁)填充 DWNTs,然后使其高温裂解制备了氮掺杂的 TWNTs。由酞菁铁生成的内层管的管壁不平直,且有竹节状结构,我们推测这是由氮原子引起的。

1 实验部分

1.1 三层碳纳米管的制备

DWNTs 的合成与纯化过程参见以前的报道^[14]。酞菁铁的填充采用气相扩散法。首先将 DWNTs 在空气中 450 °C 加热 0.5 h,使其端部被氧化开口。将 DWNTs 和酞菁铁分别放入一个玻璃管的两个支管中,并抽真空至 10^{-4} Pa。然后将 DWNTs 加热到 300 °C 并保持 2 h,以除去 DWNTs 上吸附的气体;同时,使酞菁铁保持在室温。在加热过程中始终使真空度维持在 10^{-4} Pa。加热结束后将玻璃管真空封管,并将 DWNTs 和酞菁铁混合在一起,然后在 400 °C 下加热 2 d。在加热过程中,酞菁铁会升华进入 DWNTs 的内部空腔中。填充了酞菁铁的双层碳纳米管(FePc@DWNTs)在氩气保护下,于 1 000 °C 加热 3 h 获得 TWNTs。

1.2 样品的表征

利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,型号为 Hitachi-9000,加速电压为 100 kV)观测样品的结构。通过拉曼光谱(型号为 Jobin Yvon HR-800,激发波长为 632.8 nm)进一步获得关于样品结构的信息,测试前用硅的位于 520.7 cm^{-1} 的峰进行校准。利用 X 射线光电子能谱仪(AXIS Ultra)对样品进行元素分析,激发光源为带单色器的铝靶 X 射线源(Al $K\alpha$),

激发能量为 1 486.71 eV。

2 结果与讨论

2.1 三层碳纳米管的制备与表征

用来填充酞菁铁的 DWNTs 的 HRTEM 像如图 1 所示。根据对多根 DWNTs 的直径的统计,其外层管的直径主要在 2.5~5.0 nm 之间,其中大部分在 3.8 nm 左右,而内层管的直径主要在 1.5~4.0 nm 之间,并以 3.0 nm 为主。酞菁铁分子四边形结构的边长约为 1.1 nm。考虑到碳纳米管上 sp^2 杂化的碳原子在管内的范德华半径为 0.15 nm,则能容纳酞菁铁分子的碳纳米管的直径最小为 1.4 nm。因此本文中所用的 DWNTs 大部分均可以填充酞菁铁分子。对于占主要部分的内层管直径约为 3.0 nm 的 DWNTs,由于其直径足够大,酞菁铁分子在其中可以紧密堆积的方式排列,保证了分解后有足够的碳源供给碳纳米管的生长。

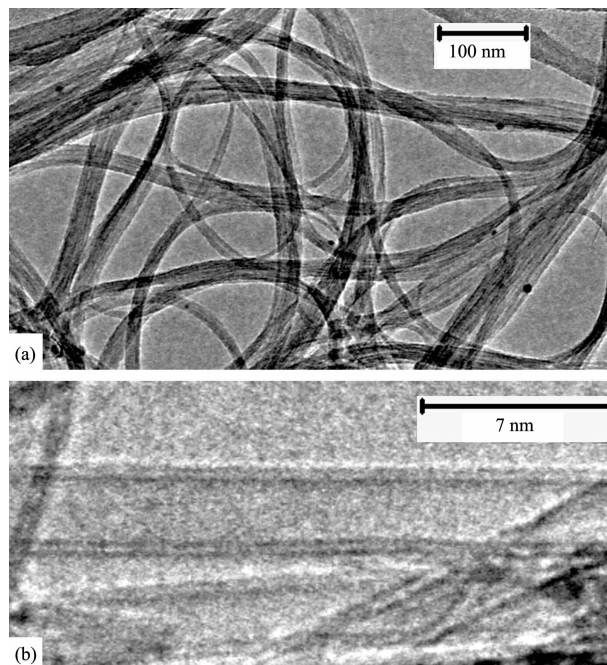


图 1 DWNTs 的低倍(a)和高倍(b)HRTEM 像

Fig.1 Low magnification (a) and high magnification (b) HRTEM images of DWNTs

FePc@DWNTs 经过高温处理后生成的 TWNTs 如图 2 所示,TWNTs 的最内层的管为酞菁铁裂解生成。图 2a 中新生成的内层管的直径约为 1.6 nm,其管壁并不完全平直。在 AB 段,它的管壁较平直,与相邻外层管壁之间的距离约为 0.4 nm,这与一般 MWNTs 的层间距一致。而在 BC 段,它的管壁较弯曲,与相邻外层管壁之间的距离起伏较大。从图 2b

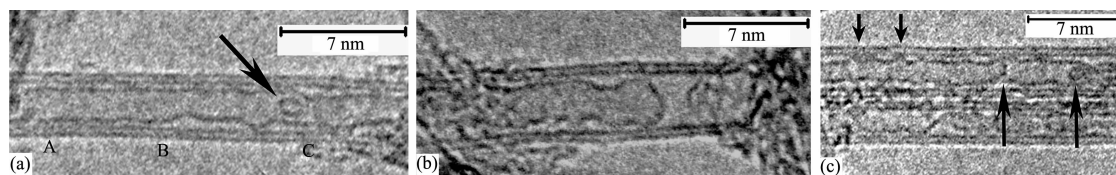


图 2 TWNTs 的 HRTEM 像

Fig.2 HRTEM images of TWNTs

中可见一个内层管的端部,呈半球形结构。图 2c 中上方的 TWNT 的内层管的直径约为 1.4 nm,其管壁亦不平直,并且具有竹节状结构(图中部向上的箭头)。从图中可以看出,在两处内层管弯曲的位置,内层管与相邻的外层管连接在了一起(向下的箭头),这说明弯曲的管壁在电子束照射下有很强的反应活性。从结构上来说,平滑的碳原子层一般由六元环组成,而突起的地方往往含有五元环^[15],后者的活性较高。例如,填充在 SWNTs 中的 C_{60} 分子(含有五元环)在电子束照射下会发生聚合^[16]。图 2c 中两层管壁连接到一起的行为也体现了五元环的活性。TWNTs 的另外一个特点,是在内层管的内部有富勒烯结构(图 2a 中的箭头和 2c 中右边向上的箭头)。这种结构和前面提到的管壁弯曲以及竹节状结构都是含氮原子的特征^[17]。最近的实验和理论研究表明,在碳纳米管的生长过程中,氮原子的存在会导致五元环的生成,从而引起管壁的弯曲、竹节状结构和富勒烯结构的出现^[17]。

此外,我们发现新生成的内层管在电子束照射下的稳定性较差。图 3 中的内层管为弯曲状,经过长时间的电子束照射以后,管的右边部分逐渐塌陷,变为无定形结构。这是由于内层管的结构不完善、缺陷

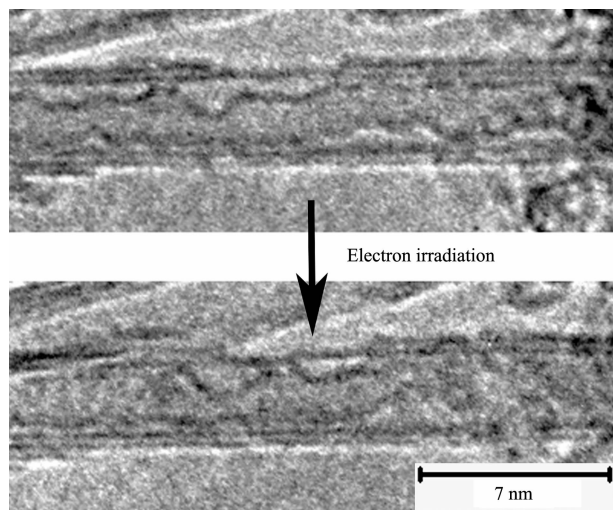


图 3 TWNT 在电子束照射下的结构变化

Fig.3 Structural transition of a TWNT under electron irradiation

较多导致的。

拉曼光谱是对碳纳米管的结构进行表征的重要手段。图 4 为 DWNTs 及高温处理后生成的 TWNTs 的拉曼光谱。拉曼光谱的低频区(图 4 中 200 cm^{-1} 以下)为碳纳米管的径向呼吸振动模式(RBM)。RBM 的频率与碳纳米管的直径密切相关,它们之间的关系可以近似表达为 $d=224/(\omega-14)$, 其中 d 为碳纳米管的直径(nm)^[18]。从 HRTEM 测得的内层管的直径大多为 1.4~2.0 nm, 根据上述直径与振动频率之间的关系,可知内层管的 RBM 频率范围为 $126\sim174\text{ cm}^{-1}$ (图 4 中虚线框部分)。这个频率范围与原始的 DWNTs 的 RBM 频率范围重合在一起。另一方面,由于内层管的缺陷较多,结构弯曲,其 RBM 的强度会较弱。以上两方面的原因使得新生成的内层管的 RBM 峰不能被明确地分辨出来。拉曼光谱中位于 1320 cm^{-1} 附近的 D 峰与碳纳米管中的缺陷结构有关,从 G 峰(1580 cm^{-1} 附近)与 D 峰强度的比值(I_D/I_G)可以评估碳纳米管结构的完美程度。图 4 中

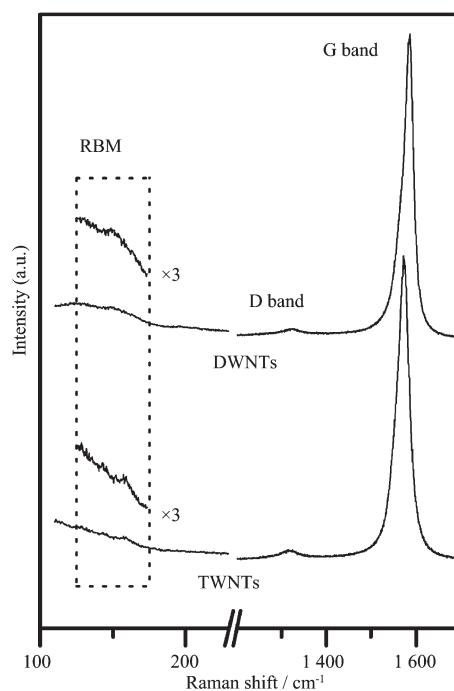


图 4 DWNTs 与 TWNTs 的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of DWNTs and TWNTs

TWNTs 与 DWNTs 的 I_C/I_D 分别为 20 和 30, 这进一步说明了新生成的内层管有较多的缺陷。

2.2 三层碳纳米管生成机理的探讨

利用酞菁铁裂解合成碳纳米管已经得到了广泛的研究。在之前的研究中,一般使酞菁铁裂解后沉积在基底上,生成的产物是竹节状多层碳纳米管,酞菁铁中的铁被认为起了催化的作用^[19,20]。到目前为止,尚未有单独使用酞菁铁合成单层碳纳米管的报道。而在我们的研究中,酞菁铁在 DWNTs 内部裂解生成的是管壁不平直的单层碳纳米管,并且有竹节状结构。酞菁铁裂解产物的不同来源于 DWNTs 的限域作用。酞菁铁裂解后在宏观基底上形成的铁颗粒的直径较大,一般为数十纳米,因此催化生长的碳纳米管为大直径的多层管。而酞菁铁在 DWNTs 的内部裂解后,由于受到管内径的限制,铁颗粒的直径在 3~4 nm 以下,催化得到的是单层碳纳米管。而生成的单层碳纳米管的管壁不平直和竹节状结构则可能是由于氮原子引发五元环的形成而导致的结果。我们推测 TWNTs 生成的机理如下(图 5):酞菁铁分子分解为含碳原子和氮原子的碎片分子,铁原子则聚集在一起形成铁纳米颗粒;含碳原子和氮原子的碎片分子在铁颗粒中溶解并析出,生成含氮的单层碳纳米管。在氮掺杂的碳纳米管中,氮原子的配位方式有两种。一种是氮原子取代碳纳米管骨架上的 1 个碳原子,与邻近的 3 个碳原子相连;另一种是氮原子与两个碳原子相连(类似于吡啶中的氮),这种连接方式会引起碳纳米管骨架上碳原子的空缺,造成结构缺陷^[21]。因此本文中合成的氮掺杂的 TWNTs 的内层管缺陷较多。我们对 TWNTs 进行了 X 射线光电子能谱检测(图 6),但没有得到氮原子的信号,这可

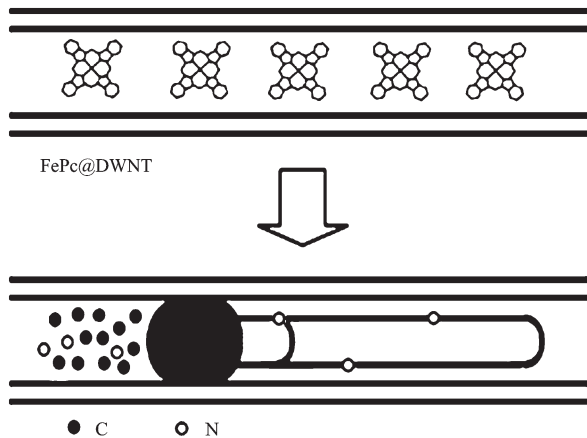


图 5 TWNTs 的生成机理

Fig.5 Proposed growth mechanism of TWNTs

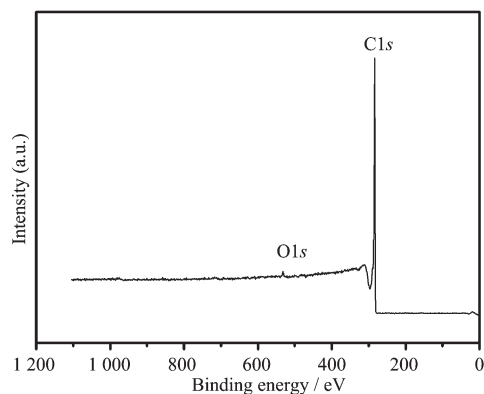


图 6 TWNTs 的 X 射线光电子能谱图

Fig.6 X-ray photoelectron spectrum of TWNTs

能是由于氮原子的含量太低所致。

此前我们利用二茂铁在 DWNTs 内的裂解制备了 TWNTs, 这一过程的机理与本文含氮的 TWNTs 的生成类似, 均是前驱分子分解生成的铁起了催化的作用^[14]。与酞菁铁生成的内层管形成鲜明对比的是, 二茂铁生成的内层管管壁平直, 缺陷较少。这两种结果的不同也反映出了前述的氮原子在碳纳米管生长过程中所起的作用。同时, 这些结果也说明了在碳纳米管内进行化学反应是合成新结构的碳纳米管的有效方法。选择合适的前驱体, 可以合成各种结构和组分的碳纳米管。

3 结 论

利用酞菁铁在 DWNTs 内的高温裂解制备了氮掺杂的 TWNTs。TWNTs 的内层管的直径约在 1.4~2.0 nm 之间, 且内层管的缺陷较多, 管壁不平直, 有竹节状结构。酞菁铁分解生成的铁起了催化的作用, 氮原子的存在可能是造成上述结构特征的原因。

参考文献:

- [1] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, **1998**.
- [2] Hayashi T, Shimamoto D, Kim Y A, et al. *ACS Nano*, **2008**, 2:485~488
- [3] Huang J Y, Chen S, Ren Z F, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98:185501
- [4] Qian C, Qi H, Gao B, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**, 6:1346~1349
- [5] Carroll D L, Redlich P, Blase X, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81:2332~2335
- [6] Golberg D, Dorozhkin P S, Bando Y, et al. *Appl. Phys. A:*

- Mater. Sci. Process.*, **2003**,**76**:499~507
- [7] Czerw R, Terrones M, Charlier J C, et al. *Nano Lett.*, **2001**, **1**:457~460
- [8] Zamudio A, Elias A L, Rodriguez-Manzo J A, et al. *Small*, **2006**,**2**:346~350
- [9] Bandow S, Takizawa M, Hirahara K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**337**:48~54
- [10] Fujita Y, Bandow S, Iijima S. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**,**413**: 410~414
- [11] Qiu H X, Shi Z J, Guan L H, et al. *Carbon*, **2006**,**44**:516~521
- [12] Valles C, Perez-Mendoza M, Maser W K, et al. *Diamond Relat. Mater.*, **2007**,**16**:1087~1090
- [13] Guan L H, Shi Z J, Li M X, et al. *Carbon*, **2005**,**43**:2780~2785
- [14] Qiu H X, Shi Z J, Gu Z N et al. *Chem. Commun.*, **2007**: 1092~1094
- [15] Iijima S, Ichihashi T, Ando Y. *Nature*, **1992**,**356**:776~778
- [16] Hernandez E, Meunier V, Smith B W, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:1037~1042
- [17] Sumpter B G, Meunier V, Romo-Herrera J M, et al. *ACS Nano*, **2007**,**1**:369~375
- [18] Rao A M, Chen J, Richter E, et al. *Phys. Rev. Lett.*,**2001**, **86**:3895~3898
- [19] Li D C, Dai L M, Huang S M et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**:349~355
- [20] Wang X B, Hu W P, Liu Y Q, et al. *Carbon*, **2001**,**39**:1533~1536
- [21] Terrones M, Ajayan P M, Banhart F, et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, **2002**,**74**:355~361