

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

© 2019 г. Е. В. Сулова^{a,*}, Е. А. Архипова^{a,**}, А. В. Калашник^a,
А. С. Иванов^a, С. В. Савилов^{a,b}, Хуи Ся^c, В. В. Луниц^{a,b}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

^c Нанкинский университет науки и технологии, Факультет наук о материалах и инженерии, 210094, Нанкин, Китай

* e-mail: suslova@kge.msu.ru

** e-mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Определены значения удельной электропроводности допированных азотом углеродных нанотрубок (N-УНТ) и N-УНТ, окисленных раствором азотной кислоты. Установлено, что при уменьшении азота в тубулярной структуре N-УНТ и увеличении кислородсодержащих групп на их поверхности существенно уменьшается электропроводность материала, что связано с увеличением дефектности его структуры. При увеличении давления выростала электропроводность всех типов образцов.

Ключевые слова: азот-допированные углеродные нанотрубки, удельная электропроводность

DOI: 10.1134/S0044453719100303

Углеродные нанотрубки (УНТ), а также их допированные азотом аналоги — перспективные материалы для различных областей применения за счет сочетания электропроводности, термической и механической прочности [1]. Они используются в качестве адсорбентов [2], материалов электродов суперконденсаторов [3], носителей катализаторов [4], материалов нанoeлектроники [5]. В настоящее время гетерозамещение атомами азота в структуре УНТ, графена и графита рассматривается как один из наиболее эффективных методов изменения их проводящих свойств [6–8]. В зависимости от особенностей структуры — содержания азота и геометрических размеров — N-УНТ могут обладать как полупроводниковым [9], так и металлическим типом проводимости, что теоретически обосновано в работах [10–13]. Величина электропроводности допированных азотом наноматериалов (N-УНМ) зависит от количества и типа координации атомов азота (замещающий, пиррольный или пиридиновый) в структуре материала. Увеличение содержания азота в их составе приводит, как правило, к уменьшению значения этого показателя. Например, электропроводность N-допированных одностенных УНТ с увеличением содержания азота от 0.4 до 1.6% уменьшается от 1800 до 1000 Ом⁻¹ см⁻¹ [14], а N-УНТ с увеличением содержания азота от

4 до 7.4% — от 325 до 60 Ом⁻¹ см⁻¹ [15]. Наличие замещающего азота в структуре обуславливает *n*-тип проводимости этих материалов [16]; увеличение его доли приводит к улучшению электропроводности [17]. Вместе с тем, рост количества пиридиновых атомов азота приводит к ухудшению этого показателя вследствие увеличения дефектности структуры N-УНТ [18].

На конечный результат влияет метод допирования — пост-допирование аммиаком поверхности или допирование всего объема непосредственно в процессе получения N-УНМ [19, 20]. Так, известно, что сопротивление УНТ после допирования только поверхностного слоя (содержание азота 8.6%) уменьшается от 0.5 до 0.42 Ом [21]. На электропроводность материала в целом влияют также степень функционализации, длина УНТ [15, 22], наличие примесей [23]. Например, для сажи электропроводность увеличивается с увеличением концентрации кислорода и серосодержащих групп на поверхности [24], а при обработке УНТ азотной кислотой — уменьшается [22].

В настоящей работе проведено систематическое исследование зависимости электропроводности от морфологии N-УНТ, содержания азота и его типа, а также степени функционализации

поверхности кислородсодержащими группами. Большая часть работы посвящена изучению влияния давления и плотности окисленных N-УНТ на электрическую проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-УНТ получали пиролизическим разложением ацетонитрила при 750°C в течение 5 ч в присутствии катализатора Co, Mo@MgO согласно методике [25]. Очистку полученных N-УНТ от примесей проводили кипячением в 30 мас. % растворе HCl (Мегахим, Россия) с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушкой в течение 24 ч при 120°C. С целью функционализации поверхности проводили окислительную обработку N-УНТ 68 мас. % HNO₃ (Реахим, Россия) при кипячении с обратным холодильником в течение 0.5–12 ч. В зависимости от времени окисления образцы названы N-УНТ_x, где $x = 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6$ и 12 – это время окислительной обработки.

Исследование образцов МУНТ методом ПЭМ проводили на приборе JEOL JEM 2100 F-Cs (“JEOL Ltd.”, Япония), снабженном анализатором спектров энергетических электронных потерь и корректором сферических aberrаций. Методика приготовления образца для анализа включала в себя диспергирование навески образца (1 мг) в воде при УЗ-воздействии в течение 15 мин. После чего каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, предварительно покрытую слоем углерода.

Содержание азота и анализ поверхностных функциональных групп проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра Axis Ultra DLD (фирмы Kratos Analytical Ltd., Великобритания). Разложение на компоненты проводили с помощью программ CasaXPS и Unifit 2006.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на спектрометре LabRam HR800 UV (“Horiba–Jobin Yvon”, Япония) с использованием возбуждения 5 мВт аргоновым лазером с длиной волны 514 нм. Для каждого эксперимента КР-спектры получали как минимум в пяти точках и усредняли.

Измерение электропроводности материала проводили двухзондовым методом с использованием испытательной машины Hounsfield H5K-S для создания давления до 3 МПа. К токовым контактам подводили ток с помощью источника постоянного питания GPD-73303D при комнатной температуре и регистрировали напряжение на потенциальных контактах с помощью переносного вольтметра GDM-78255A. Для исключения термоэлектродвижущей силы все измерения проводили при двух

противоположных направлениях тока. Удельное сопротивление вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{U \pi d^2}{I 4h}, \quad (1)$$

где U – напряжение, В; I – сила тока, А; d – диаметр ячейки, м; h – толщина образца, м.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология N-УНТ как до (рис. 1а, б), так и после обработки азотной кислотой (рис. 1в–ж) исследована методом ПЭМ ВР. N-УНТ имели структуру, характеризующуюся коническим расположением графеновых слоев, множественными внутриканальными перетяжками, и, как следствие, дефектами и изгибами. По-видимому, это – следствие уменьшения напряжения структуры, возникающего после встраивания атомов азота [25] с координацией, отличной от sp^2 гибридных атомов углерода в графеновых плоскостях, и с понижением внутренней энергии системы [26]. С увеличением времени окисления N-УНТ азотной кислотой происходило разрушение структуры графеновых слоев, особенно заметное после 4 ч обработки в HNO₃ (рис. 1д–ж). Тубулярная структура N-УНТ после 6 ч обработки азотной кислотой (образец N-УНТ₆) была практически полностью утрачена (рис. 1е), а после 12 ч – образец N-УНТ₁₂ содержал большое количество неструктурированного углерода (рис. 1ж).

При окислении N-УНТ общее содержание азота в структуре уменьшалось с 2.77 ат. % (N-УНТ до обработки) до минимального значения 0.52 ат. % для образца N-УНТ₁₂ (рис. 2а), что подтверждено РФЭ-спектрами, ранее подробно описанными в [25]. Зависимость электропроводности σ образцов от общего содержания азота имела нелинейный характер: на ней можно условно выделить три области. Максимальное значение электропроводности $\sigma = 46.7 \pm 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ имели N-УНТ с содержанием азота 2.77 ат. % (до окисления в азотной кислоте). При окислении происходило уменьшение содержания азота в составе N-УНТ, однако образцы N-УНТ_{1.5}, N-УНТ₂ и N-УНТ₄ (содержание азота 1.80, 1.40 и 0.92 ат. %) имели близкие значения $\sigma = 6.3 \pm 0.1, 6.5 \pm 0.2$ и $6.3 \pm 0.2 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ соответственно. При последующем окислении образцов происходило дальнейшее уменьшение электропроводности вплоть до значения $3.4 \pm 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ для N-УНТ₁₂.

Физико-химические свойства допированных азотом углеродных материалов сильно зависят от количества и соотношения атомов азота в различных состояниях: пиридиновом, замещающем, пиррольном [18, 26, 27]. В настоящей работе установлено, что зависимость электропроводности от общего содержания азота, а также азота в замеща-

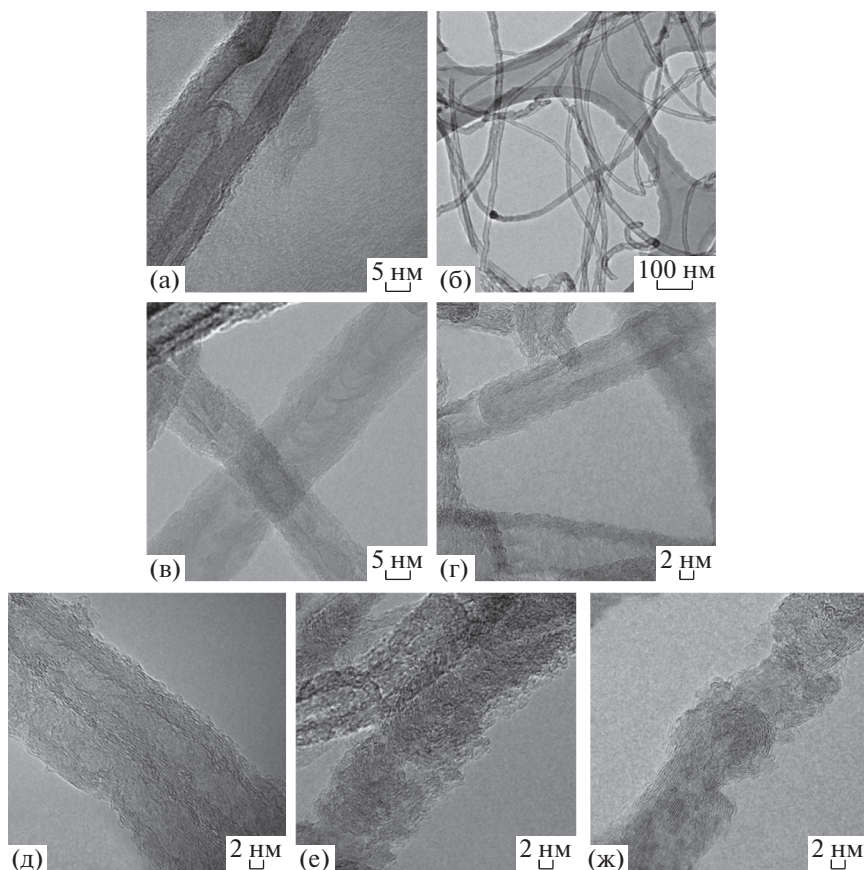


Рис. 1. Изображения ПЭМ N-УНТ (а, б) и окисленных N-УНТ_0.5 (в), N-УНТ_2 (г), N-УНТ_4 (д), N-УНТ_6 (е) и N-УНТ_12 (ж).

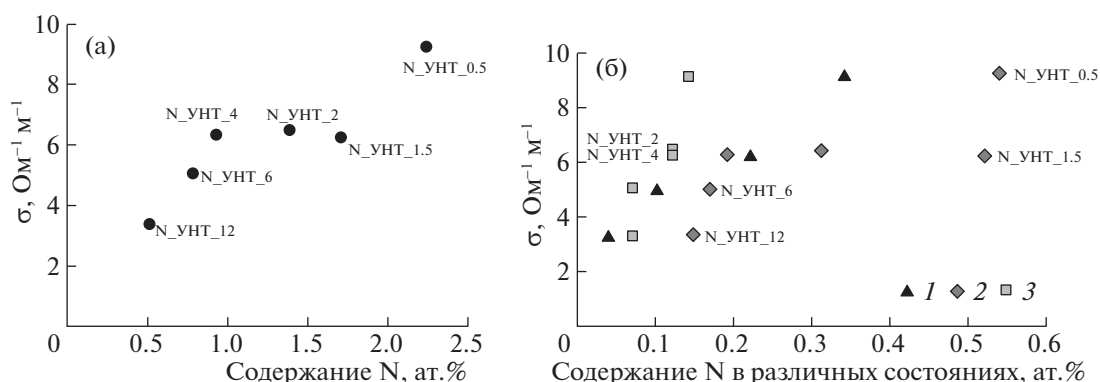


Рис. 2. Зависимости электропроводности (σ) окисленных в течение различного времени N-УНТ от содержания азота (а) и доли атомов азота в различных состояниях (б); 1, 2 и 3 – пиридиновый, замещающий и пиррольный азот соответственно.

ющем состоянии изменяются симбатно (рис. 2а, б). Корреляции между содержанием пиррольного и пиридинового атомов азота с электропроводностью носили характер, близкий к линейному (рис. 2б). Подобные сложные зависимости электропроводности от содержания азота ранее наблюдали в работах [15, 18, 28, 29]. В [18] установлено, что наиболее сильно на величину σ влияет замещающий азот, причем увеличение его содержания увеличивает σ , а в работе [30] показано

влияние пиридинового азота. В настоящей работе соотношение между количеством замещающего и пиридинового азота для исследованных образцов изменялось нелинейно. Так, для N-УНТ_0.5 это соотношение составило 1.6 и увеличилось до 2.4 для N-УНТ_1.5, для N-УНТ_2 и N-УНТ_4 – было одинаковым и равным 1.6, а для N-УНТ_6 и N-УНТ_12 увеличивалось до 2 и 3.8 соответственно. Изменение содержания всех типов атомов азота, а также их соотношения приводило к увеличению

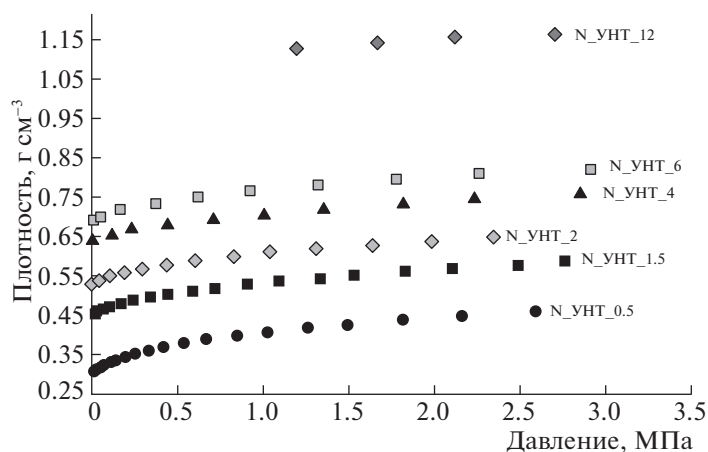


Рис. 3. Зависимости плотности окисленных N-УНТ от давления.

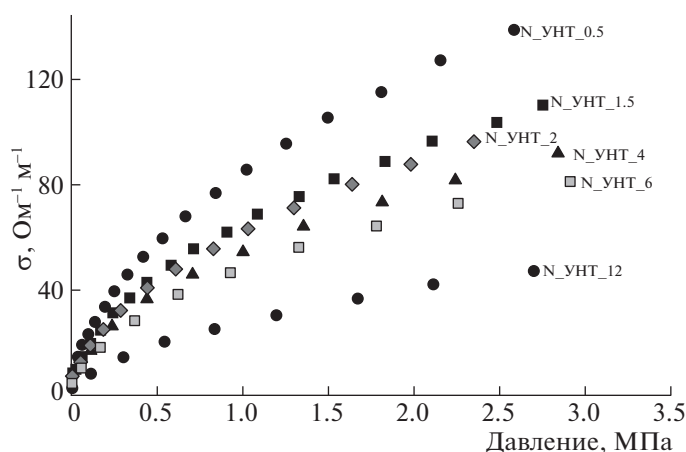


Рис. 4. Электропроводность окисленных N-УНТ в зависимости от давления.

разупорядоченности (дефектности) структуры, что подтверждено методами ПЭМ (рис. 1) и КР-спектроскопии [25], и, вероятно, электропроводность зависела от всех этих факторов.

Электропроводность зависит не только от количества азота в структуре образцов, но и от адсорбированных газов O_2 , N_2 , H_2 [31] и поверхностных групп, которые принимают участие в переносе заряда. Как правило, с функционализацией УНМ происходит ухудшение проводящих свойств [22, 23]. Согласно данным РФЭС, окисление N-УНТ приводило к увеличению концентрации поверхностных кислородсодержащих групп. Их содержание меняется сложным образом, достигая наибольшего значения 8.07 ат. % при 1.5 ч обработки. Можно предположить, что разрушение структуры во время окисления происходило преимущественно в местах встраивания атомов азота, вследствие чего содержание азота уменьшалось.

Увеличение давления приводило к существенному повышению проводимости различных по составу порошков [32] и УНМ, в частности, углеродных саж [33], графита [34], УНТ [35]. Однако

даже при высокой и максимально возможной (100% от относительно теоретически рассчитанной плотности материала) степени компактизации, электропроводность, соответствующая индивидуальной частице, не достигается, так как эффект контакта невозможно полностью нивелировать. Установлено, что насыпная плотность окисленных N-УНТ росла при увеличении внешнего давления, а также времени окисления (рис. 3). Ранее показано, что обработка N-УНТ азотной кислотой сопровождается тремя основными текстурными изменениями: компактизацией материала, открытием концов трубок одновременно с деградацией их структуры [25]. Насыпная плотность образцов без внешнего давления увеличивалась с ростом времени их окисления от 0.31 до 1.05 $г\ см^{-3}$. Максимальное значение плотности, измеренное при 2.7 МПа, составило 1.16 $г\ см^{-3}$ для N-УНТ_0.5 (рис. 3). Полученная величина существенно меньше плотностей УНТ, аморфного углерода или графита, экспериментально определенные значения которых составили 1.74, 1.84–2.06 и 1.78 $г\ см^{-3}$ соответственно [36, 37].

Электропроводность окисленных N-УНТ существенно возрастала с увеличением, как давления, так и плотности образцов (рис. 4). Кривые изменения проводимости N-УНТ_1.5 и N-УНТ_2 были близки. Это связано, вероятно, со сходством морфологии указанных образцов. Максимальное значение электропроводности, равное $138.9 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, установлено для образца N-УНТ_0.5 при давлении ~ 3 МПа. Подобные закономерности – увеличение электропроводности с увеличением плотности образцов – ранее описаны в работе [38] для УНТ и углеродных нановолокон. Величины σ для них равны 900 и $450 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, обработка N-УНТ азотной кислотой приводит к функционализации поверхности кислородсодержащими группами с одновременным разрушением структуры, уменьшением содержания азота и снижением электропроводности σ . Несмотря на увеличение плотности образцов с ростом времени их окисления, их электропроводность уменьшалась. Это свидетельствует о большем влиянии на проводящие свойства материалов не их плотности, а природы самого образца, его состава, морфологии и поверхности. Показано, что электропроводность увеличивается при увеличении давления во время проведения измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект ГФЕН_а № 18-53-53032) в рамках государственных заданий организаций исследований и Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A.* // *Sci.* 2002. V. 297. P. 787.
2. *Purceno A., Machado B., Teixeira A. et al.* // *Nanoscale.* 2015. V. 7. P. 294.
3. *Liu Z., Tao Y., Song X. et al.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 6664.
4. *Savilov S., Ivanov A., Suslova E. et al.* // *Adv. Mat. Res.* 2012. V. 364. P. 444.
5. *Podyacheva O., Ismagilov Z.* // *Cat. Today.* 2015. V. 249. P. 12.
6. *Pels J., Kapteijn F., Moulijn J. et al.* // *Carbon.* 1995. V. 33. P. 1641.
7. *Czerw R., Terrones M., Charlier J. et al.* // *Nano Lett.* 2001. V. 1. P. 457.
8. *Wang Y., Shao Y., Matson D. et al.* // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1790.
9. *Kim D., Lin C., Mihalisin T. et al.* // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. P. 686.
10. *Wilder J., Venema L., Rinzler A. et al.* // *Nature.* 1998. V. 391. P. 59.
11. *Mattesini M., Matar S., Etourneau J.* // *J. Mat. Chem.* 2000. V. 10. P. 709.
12. *Huang Y., Gao R., Liu R.* // *Synth. Met.* 2000. V. 113. P. 251.
13. *Shalagina A., Ismagilov Z., Podyacheva O. et al.* // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 1808.
14. *Ibrahim E., Khavrus V., Leonhardt A. et al.* // *Diamond Rel. Mat.* 2010. V. 19. P. 1199.
15. *Wiggins-Camacho J., Stevenson K.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 19082.
16. *Ewels C., Glerup M.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. V. 5. P. 1345.
17. *Kunadian I., Lipka S., Swartz C. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. K110.
18. *Podyacheva O., Cherepanova S., Romanenko A. et al.* // *Carbon.* 2017. V. 122. P. 475.
19. *Taylor R., Humffray A.* // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 64. P. 63.
20. *Zhang Z., Tryk D., Yeager E.* // *Proc. Electrochem. Soc.* 1984. P. 84.
21. *An B., Xu S., Li L. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 7222.
22. *Mazov I., Kuznetsov V., Simonova I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 6272.
23. *Li Q., Li Y., Zhang X. et al.* // *Adv. Mater.* 2007. 19. P. 3358.
24. *Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S. et al.* // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 1147.
25. *Arkipova E., Ivanov S., Strokova N. et al.* // *Ibid.* 2017. V. 125. P. 20.
26. *Suslova E., Maslakov K., Savilov S. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 102. P. 506.
27. *Suslova E., Savilov S., Ni J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 2269.
28. *Chen H., Sun F., Wang J. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 8318.
29. *Ismagilov Z., Shalagina A., Podyacheva O. et al.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 1922.
30. *Fujisawa K., Tojo T., Muramatsu H. et al.* // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 4359.
31. *Sumanasekera G.U., Adu C.K.W., Pradhan B.K. et al.* // *Phys. Rev. B* 2001 V. 65. P. 035408.
32. *Euler K.* // *J. Power Sour.* 1978. V. 3. P. 117.
33. *Sanchez-Gonzalez J., Macias-Garcia M., Alexandre-Franco M., Gomez-Serrano V.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 741.
34. *Marinkovic S., Suznjevic C., Djordjevic M.* // *Phys. Status Solid A.* 1971. V. 4. P. 743.
35. *Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E. et al.* // *Powder Technol.* 2012. V. 221. P. 351.
36. *Sogabe T., Matsumoto T.* // *J. Eur. Ceramic. Soc.* 1996. V. 16. P. 395.
37. *Kim S., Mulholland G., Zachariah M.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 1297.
38. *Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.Е. и др.* // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. С. 54.