

氮掺杂碳纳米管的无金属催化剂合成和表征

王 灿¹, 詹 亮¹, 黄正宏², 乔文明¹, 梁晓恽¹, 杨俊和³, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程国家重点实验室, 上海 200237; 2. 清华大学 材料科学与工程学院, 北京 100084;
3. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 采用爆炸辅助化学气相沉积法, 以碳纳米管(CNTs)作催化剂, 三聚氰胺作碳源和氮源, 无金属催化剂合成出氮掺杂碳纳米管(CN_x)。通过 TEM、EDS、Mapping、XPS、Raman 和 TG 测试手段对 CN_x 进行了表征。结果表明, CN_x 具有竹节状结构, 其掺氮量高达 17at%, 且氮元素分布均匀。氮元素以石墨型和吡啶型掺杂在石墨层中, 由于大量氮元素掺杂造成纳米管石墨化程度降低, 抗氧化能力减弱。

关 键 词: 碳纳米管; 无金属催化剂; 氮掺杂

中图分类号: TQ383

文献标识码: A

Metal-catalyst-free Growth and Characterization of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes

WANG Can¹, ZHAN Liang¹, HUANG Zhen-Hong², QIAO Wen-Ming¹, LIANG Xiao-Yi¹, YANG Jun-He³,
Ling Li-Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon (CN_x) nanotubes were synthesized by detonation-assisted chemical vapor deposition with carbon nanotubes (CNTs) as catalysts and melamine as carbon/nitrogen sources. CNTs exhibit high catalytic activity for the metal-catalyst-free synthesis of CN_x nanotubes. TEM, EDS, Mapping, XPS, Raman and TG were performed to characterize the synthesized CN_x nanotubes. CN_x nanotubes exhibit compartmentalized bamboo-like structure, and contain high concentration of nitrogen (*ca.* 17at%), which is homogeneously distributed within compartment layers and tube walls. The pyridine-like and graphitic N are incorporated into the graphitic network. The nitrogen doping induces the decrease of the graphitization degree and results in lower oxidation-resistance temperature. The synthesis of CN_x nanotubes without metal catalysts will facilitate the applications of CN_x nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; metal-catalyst-free; nitrogen-doped

碳纳米管具有许多优良的电学、力学和化学性质。对碳纳米管进行氮/硼/磷掺杂是调节碳纳米管性质的常用手段, 其中氮掺杂碳纳米管在纳米电子器件、储能材料和催化剂等领域^[1-3]具有广阔的应用前景。目前 CN_x 的合成主要是通过电弧法^[4]和化学气相沉积法^[5], 常用的催化剂是 Fe/Co/Ni 及其与

Mg/Mo 的合金。但是, 这些金属催化剂将和 CN_x 以及其它杂质(如无定型碳和碳包裹金属纳米颗粒)一起留在产物中, 这些金属催化剂很难利用现有的纯化方法彻底除去。残留在产物中的金属对 CN_x 的应用研究极为不利。因此, 无金属催化剂合成 CN_x 激起了广大科研人员的研究兴趣。

收稿日期: 2010-10-17; 收到修改稿日期: 2010-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(50730003, 50672025, 20806024, 51002051); 国家 863 重点项目(2008AA062302)

National Natural Science Foundation of China (50730003, 50672025, 20806024, 51002051); 863 Program (2008AA062302)

作者简介: 王 灿(1983-), 男, 博士研究生。通讯作者: 詹 亮, 副研究员。E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn

卢怡等^[6-7]采用爆炸辅助化学气相沉积法成功合成出碳纳米管,并利用该方法实验验证了 CNTs 的自催化作用.受此启发,本工作以碳纳米管作催化剂,添加三聚氰胺作碳源和氮源,成功实现了 CN_x 的无金属催化剂合成,并对新合成的 CN_x 进行了分析和表征.

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用的苦味酸(广东西陇化工厂)、三聚氰胺(中国医药集团上海化学试剂公司)均为分析纯.用作催化剂的 CNTs 购自中国科学院成都有机化学研究所.

1.2 CN_x 的合成

爆炸辅助化学气相沉积反应在连有压力表的不锈钢耐压密闭容器(容积 10mL)中进行.爆炸发生前,反应物(苦味酸 2.0g, CNTs 0.02g, 三聚氰胺 0.5g)混合均匀后装入反应釜中.以 20℃/min 的加热速率由室温加热反应釜至 310℃引发爆炸,此时反应釜内的压力突跃到 40MPa,温度达到 1000℃左右.爆炸发生后即停止加热,待反应釜自然冷却至室温后,释放釜内的气体产物,收集固体产物用于表征.

1.3 测试与表征

产物的形貌和结构用 FEI TECNAI G2

S-TWIN 型透射电镜观测和分析.用能量色散谱仪 EDAX 测定产物中氮元素含量.用 Gatan Image Filter200 表征产物中氮元素分布.用 Kratos AXIS Ultra 测定产物的 X 射线光电子能谱,表征产物中氮元素含量和化学键类型.用 Renishaw inVia+Reflex 型拉曼光谱仪测定氮掺杂对产物 Raman 光谱的影响.用热重分析仪(SDT Q600, 空气, 升温速率 5℃/min)表征产物的抗氧化能力.

2 结果与讨论

2.1 CN_x 的 TEM 和 EDS 表征

图 1(a)所示为催化剂 CNTs 的 TEM 照片.由图可见, CNTs 为空心状结构,其直径为 10~20nm,壁厚大约为 7nm.为了确证 CNTs 对 CN_x 形成的催化作用,进行了一组对比实验.在爆炸体系中不添加 CNTs 时,产物中仅有颗粒状物质生成,如图 1(b)所示.在爆炸体系中添加 CNTs 后,产物中生成大量管状 CN_x .新合成的 CN_x 的直径为 40~70nm,壁厚大约为 3nm,具有明显的竹节状结构,如图 1(c)所示.对比实验表明,添加 CNTs 对于 CN_x 的合成具有至关重要的作用.而且新合成的 CN_x 与添加剂 CNTs 的直径差别很大,尤其是竹节结构的生成,表明新合成的 CN_x 不是以 CNTs 模板经高温热处理或者氮化处理的产物.除此之外, CNTs 和 CN_x 的化学

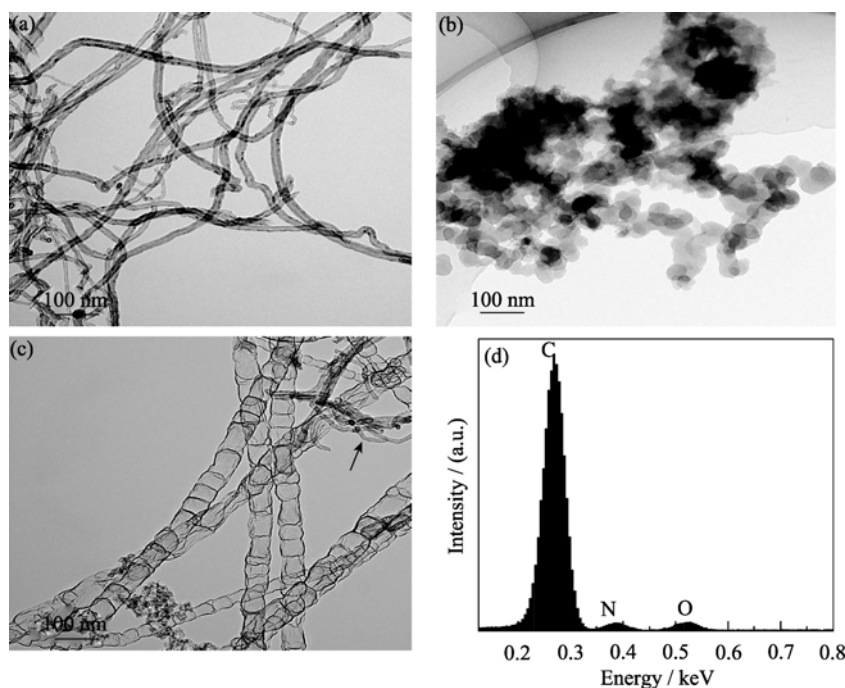


图 1 (a)催化剂 CNTs、(b)不添加 CNTs 得到的样品、(c)添加 CNTs 得到的样品的 TEM 照片和(d) CN_x 的 EDS 图谱
Fig. 1 TEM image of CNTs as catalysts (a) TEM images of products obtained with (b) and without (c) CNTs addition, (d) EDS spectrum of CN_x nanotubes

成分也存在巨大差异. 图 1(d)所示是新合成的 CN_x 的 EDS 图谱, 定量分析表明其含氮量高达 16.5at%, 而 CNTs 仅含有碳元素, 并且这一结果也高于化学气相沉积法金属催化生长的 CN_x 氮浓度^[8]. 产物的结构和化学成分分析表明, 新合成的 CN_x 是 CNTs 的催化产物, 以 CNTs 作催化剂可以实现高氮浓度掺杂的 CN_x 的无金属催化剂合成. 值得一提的是, 与金属催化不同, 作为催化剂的 CNTs 与新合成的 CN_x 通常是相互分离的, 如图 1(c)中箭头所示, 这种相互分离的现象可能是由生长过程中新形成的竹节将催化剂 CNTs 排斥出体外造成的.

2.2 CN_x 的 Mapping 表征

图 2 所示为新合成的 CN_x 的 C Mapping 和 N Mapping 图. CN_x 的竹节状结构清晰可见, C 元素和 N 元素在 CN_x 中均匀分布, 无氮气包裹在被竹节分隔的隔间中, 这与金属催化合成的 CN_x 中经常出现的 N 元素在竹节中大量富集或者生成氮气的现象不同. 同金属催化剂相比, CNTs 没有溶解 C 和 CN 物种的能力, 故在无金属催化剂合成 CN_x 的过程中仅有表面扩散而没有体相扩散, 所以 N 元素在 CN_x 中均匀分布.

2.3 CN_x 的 XPS 表征

图 3(a)显示 CN_x 的 XPS 全谱图, 由图可见, 在 284.6、399.0 和 531.8 eV 分别出现 $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$ 和 $\text{O}1s$ 峰. $\text{C}1s$ 峰非常尖锐, 其峰位对应着 sp^2 杂化碳原子的化学价态. $\text{O}1s$ 峰可能起源于 CN_x 表面吸附的氧气或者水份. 定量分析表明, 无金属催化剂合成的 CN_x 的氮掺杂浓度为 17at%, 与 EDS 表征结果一致. $\text{N}1s$ 峰发生宽化且呈不对称分布, 表明至少有两种或两种以上的化学价态存在. 如图 3(b)所示, $\text{N}1s$ 峰可以分成三个不同的峰位^[9], 分别为吡啶型氮 (398.9 eV)、石墨型氮 (400.5 eV) 和物理吸附的氮气 (405.4 eV). 定量分析表明, 吡啶型氮和石墨型氮的比例接近 1:1. 高浓度吡啶型氮的掺杂将引起石墨层的变形和起皱^[10], 从而导致竹节状结构形成.

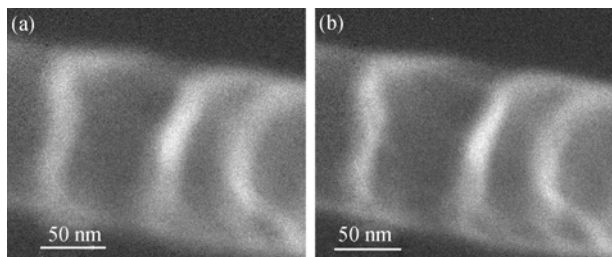


图 2 CN_x 的(a)C Mapping 和(b)N Mapping 图

Fig. 2 (a) C Mapping and (b) N mapping images of CN_x nanotubes

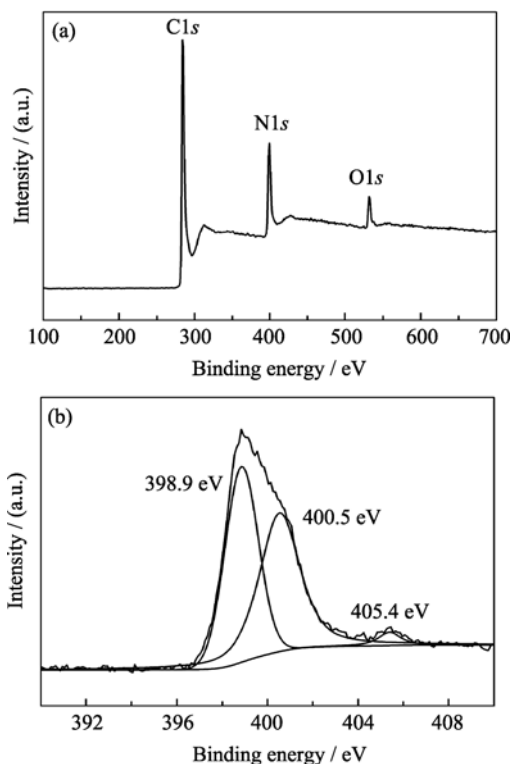


图 3 CN_x 的(a)XPS 全谱和(b) $\text{N}1s$ 谱

Fig. 3 Full-range XPS and $\text{N}1s$ spectra of CN_x nanotubes

2.4 CN_x 的 Raman 和 TG 表征

图 4 显示 CNTs 和 CN_x 的 Raman 光谱图, 两条谱线在 1350 和 1580 cm^{-1} 附近都有两个明显的谱峰, 分别对应碳纳米管的 D 模和 G 模. D 模是由结构缺陷和杂质诱导产生, 而 G 模是石墨层片间的振动模式产生. 一般认为 D 模和 G 模的积分强度之比反比于材料的石墨化度^[11-12]. 由图可见, CN_x 的 D 模发生明显宽化, 其 I_D/I_G 值为 2.1, 大于 CNTs 的 I_D/I_G 值 1.1, 表明 CN_x 中含有较多的缺陷, 石墨化度较低. 而且与 CNTs 的 G 模相比, CN_x 的 G 模发生蓝移, 这是氮元素的掺杂使能级发生变化所致^[13].

图 5 所示为 CNTs 和 CN_x 在空气中的热重曲

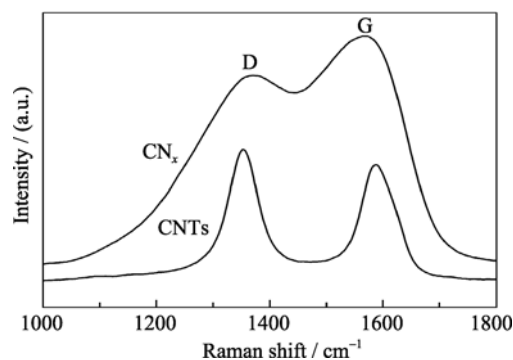


图 4 CNTs 和 CN_x 的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of CNTs and CN_x nanotubes

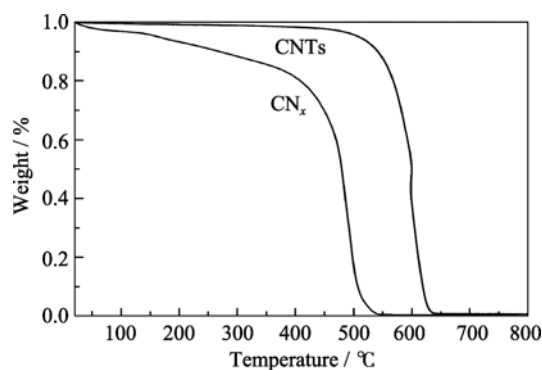


图 5 CNTs 和 CN_x 的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of CNTs and CN_x nanotubes

线, 由图可见, CN_x 在 400°C 开始氧化, 而 CNTs 在 500°C 开始氧化, CN_x 的抗氧化温度低于 CNTs. CN_x 抗氧化能力的降低是由于氮掺杂在石墨层中引入了大量的缺陷, 造成其石墨化度降低所致^[14]. 这一结论与 Raman 光谱的表征结果是一致的.

3 结论

采用爆炸辅助化学气相沉积法, 以 CNTs 作催化剂成功实现了 CN_x 的无金属催化剂合成. 新合成的竹节状 CN_x 具有较高的氮浓度、均匀的氮分布和无磁性金属杂质, 对于 CN_x 的基本性质测定和实际应用研究的探索具有重要意义. 另外无金属催化剂合成 CN_x 中仅涉及到表面扩散, 有助于深入研究 CN_x 的生长机理.

参考文献:

- [1] Ayala P, Arenal R, Rummeli M, *et al.* The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 2010, **48**(3): 575–586.
- [2] Terrones M, Jorio A, Endo M, *et al.* New direction in nanotube science. *Mater. Today*, 2004, **7**(10): 30–45.
- [3] Terrones M, Redlich P, Grobert N, *et al.* Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned C_xN_y nanofibers. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(8): 655–658.
- [4] Glerup M, Steinmetz J, Samaille D, *et al.* Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **387**(1/2/3): 193–197.
- [5] Tang C C, Golberg D, Bando Y, *et al.* Synthesis and field emission of carbon nanotubular fibers doped with high nitrogen content. *Chem. Commun.*, 2003(24): 3050–3051.
- [6] Lu Y, Zhu Z P, Liu Z Y. Catalytic growth of carbon nanotubes through CHNO explosive detonation. *Carbon*, 2004, **42**(2): 361–370.
- [7] Zhu Z P, Lu Y, Qiao D H, *et al.* Self-catalytic behavior of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(45): 15698–15699.
- [8] Trasobares S, Stephan O, Colliex C, *et al.* Compartmentalized CN_x nanotubes: chemistry, morphology, and growth. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(20): 8966–8972.
- [9] Ghosh K, Kumar M, Maruyama T, *et al.* Micro-structural, electron-spectroscopic and field-emission studies of carbon nitride nanotubes grown from cage-like and linear carbon sources. *Carbon*, 2009, **47**(6): 1565–1575.
- [10] Sun C L, Wang H W, Hayashi M, *et al.* Atomic-scale deformation in N-doped carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(26): 8368–8369.
- [11] Bulusheva L G, Okotrub A V, Kinloch I A, *et al.* Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2008, **245**(10): 1971–1974.
- [12] Yadav R M, Dobal P S, Shripathi T, *et al.* Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor. *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, **4**(3): 197–203.
- [13] Li X L, Wang H L, Robinson J T, *et al.* Simultaneous nitrogen doping and Reduction of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(43): 15939–15944.
- [14] Nieto-Márquez A, Espartero I, Lazo J C, *et al.* Direct synthesis of carbon and nitrogen-carbon nanospheres from aromatic hydrocarbons. *Chem. Eng. J.*, 2009, **153**(1/2/3): 211–216.