

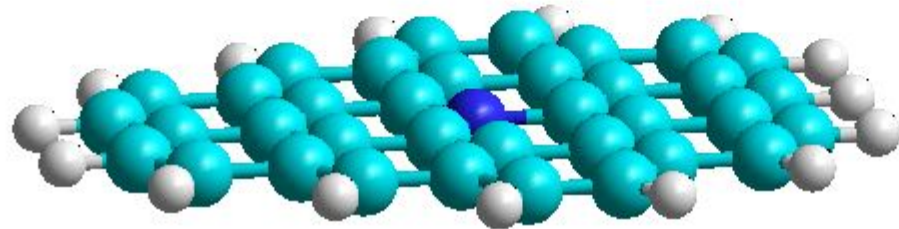
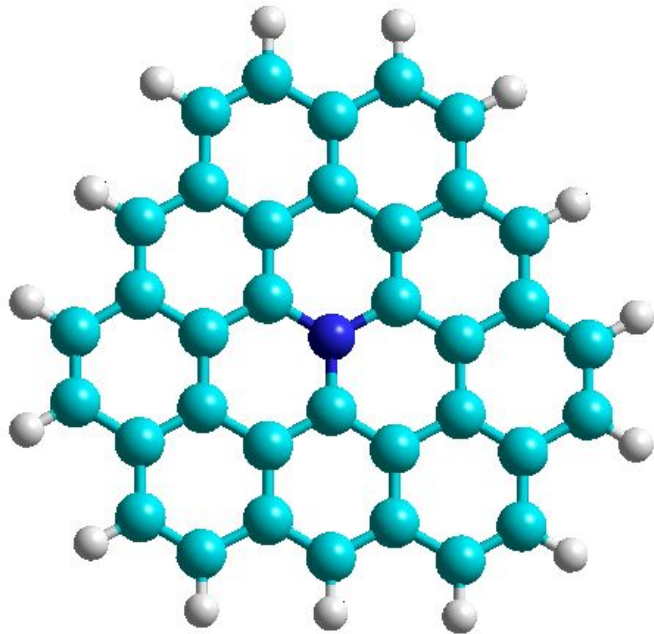
# ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ АЗОТА В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Окотруб А.В., Булушева Л.Г., И.П. Асанов



*Институт неорганической химии им. А.В.  
Николаева СО РАН, Новосибирск*

# Мотивация работы: почему азот?



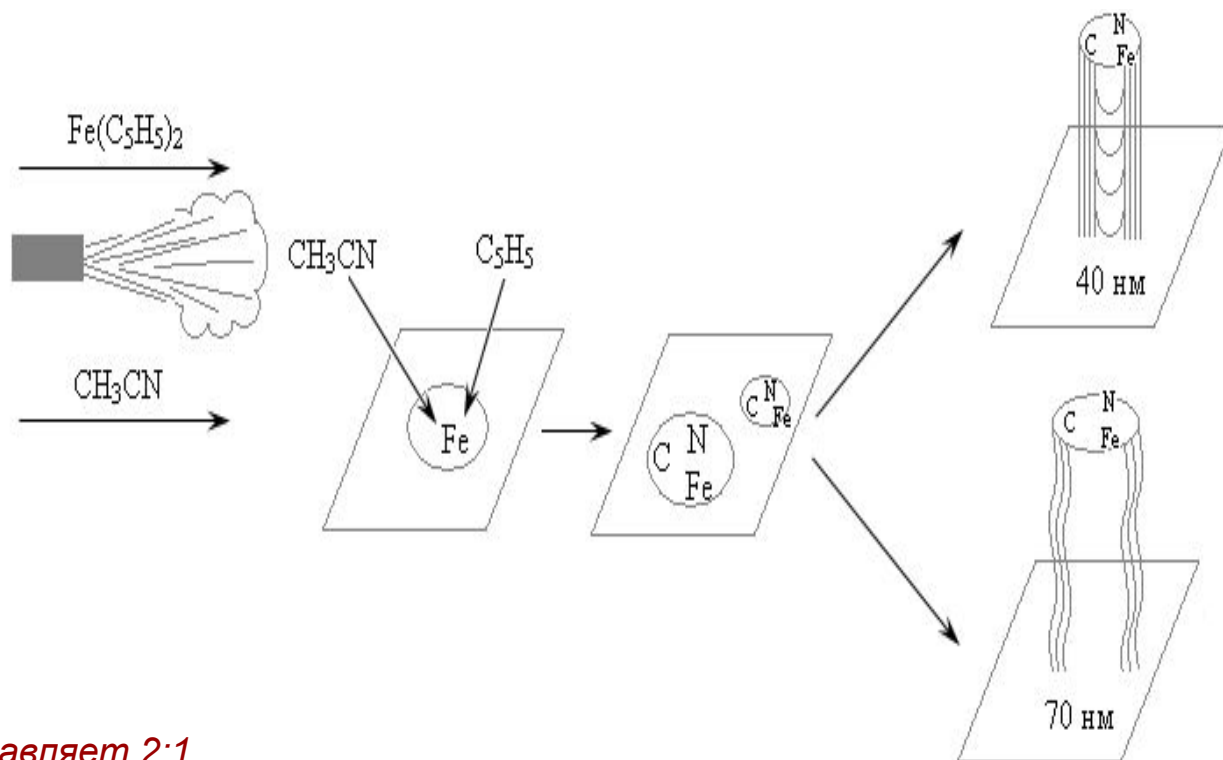
**Атомный радиус азота  $0.74 \text{ \AA}$  близок к атомному радиусу углерода  $0.77 \text{ \AA}$ , что минимизирует искажения графитовой сетки в результате замещения углерода на азот**



*M. Terrones et al. Materials today, October 2004*

# Синтез азотсодержащих углеродных (CN<sub>x</sub>) нанотрубок

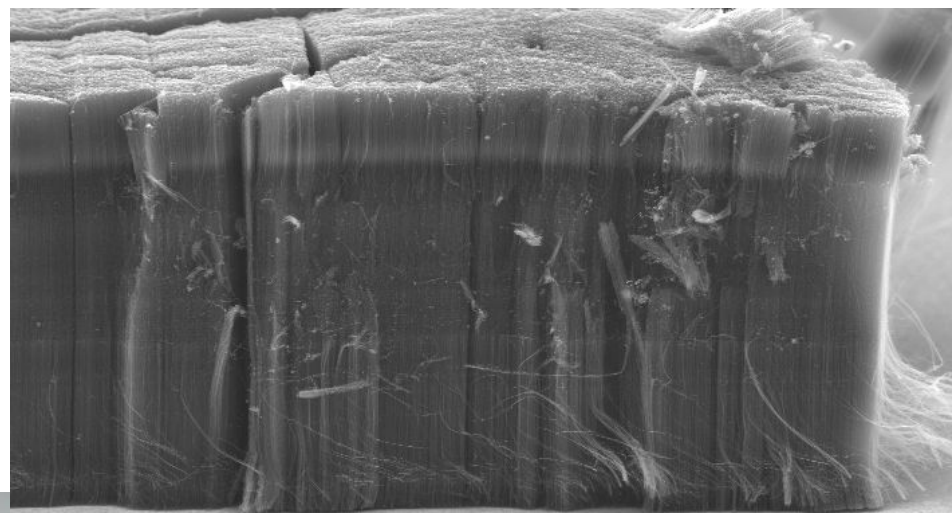
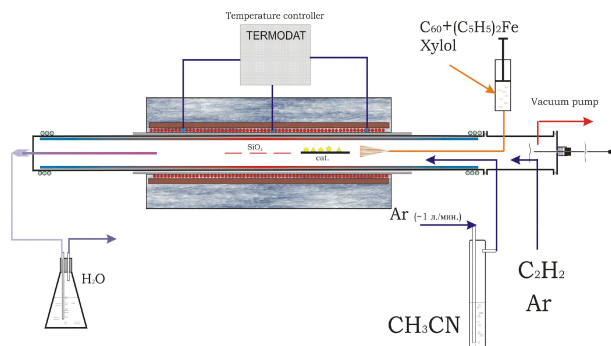
Аэрозольный метод CVD,  
включает каталитический  
термолиз  
азотсодержащих  
соединений:  
Фталоцианины  
переходных металлов  
Аммиак  
Бензиламин  
Пиридин  
Ацетонитрил



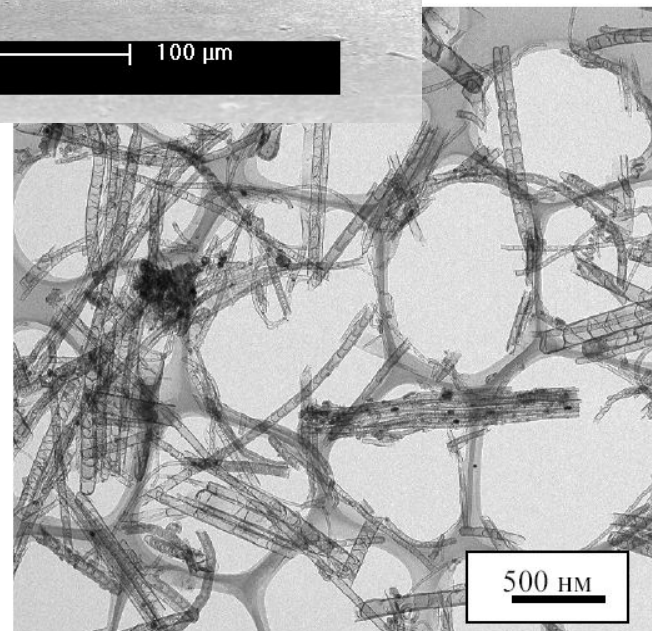
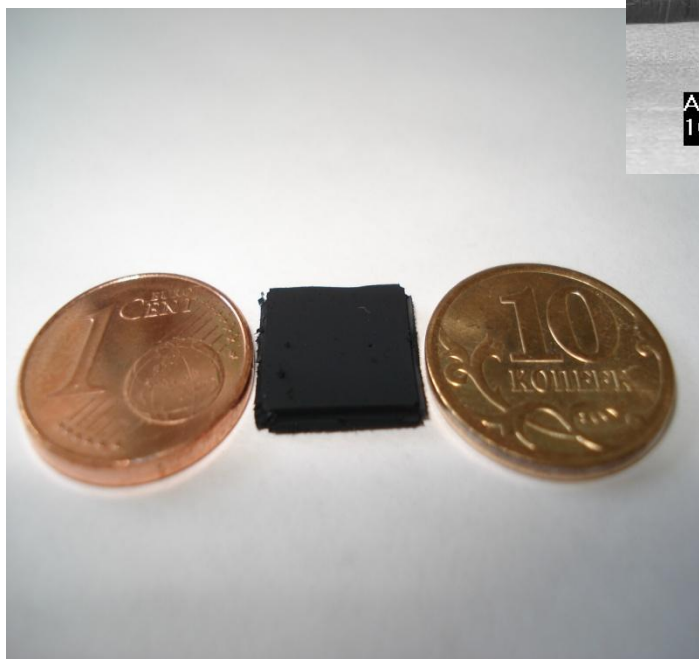
*$\text{CH}_3\text{CN}$ , соотношение C:N составляет 2:1  
в качестве источника катализатора используется ферроцен, который растворим в ацетонитриле*

*С целью изменения концентрации азота в CN<sub>x</sub> нанотрубках, ацетонитрил смешивался с толуолом в соотношениях 75:25, 50:50 и 25: 75*

# Синтез слоев ориентированных CNx УНТ



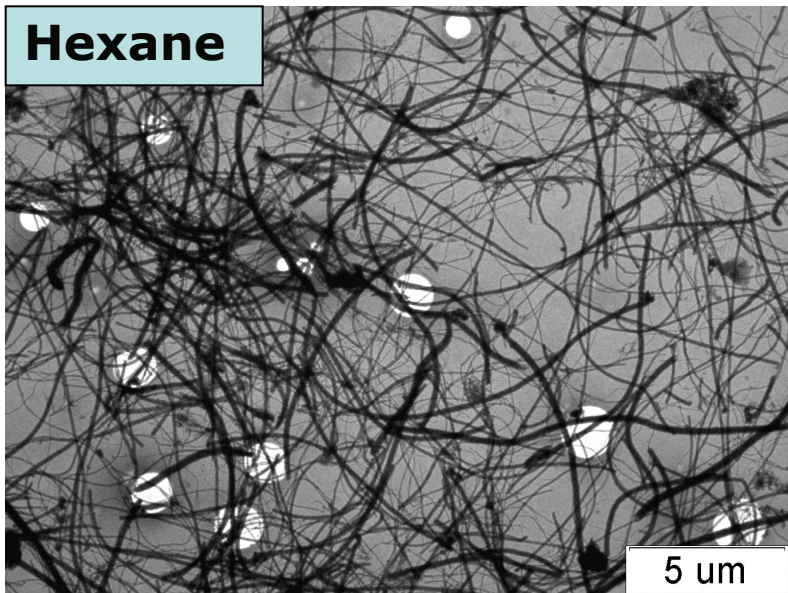
Acc.V Spot Magn Det WD |-----| 100  $\mu m$   
10.0 kV 3.0 300x SE 13.4 A50T50



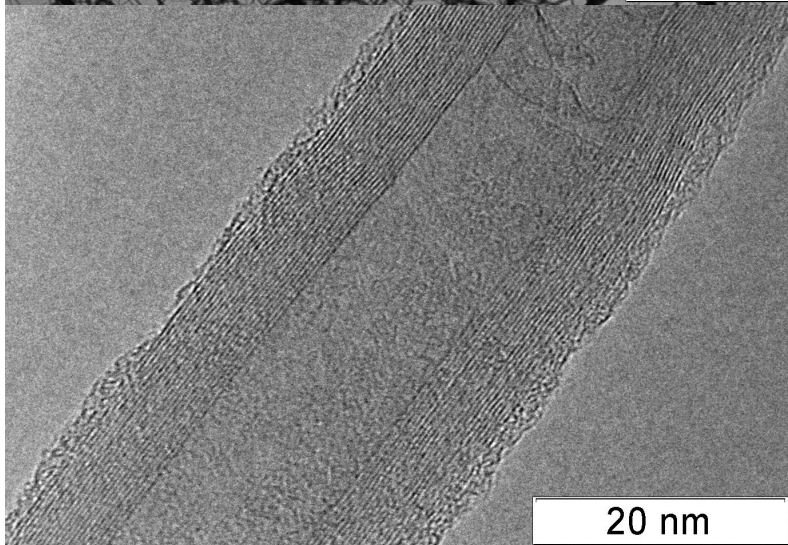


# Влияние встраивания азота на морфологию УНТ

Hexane

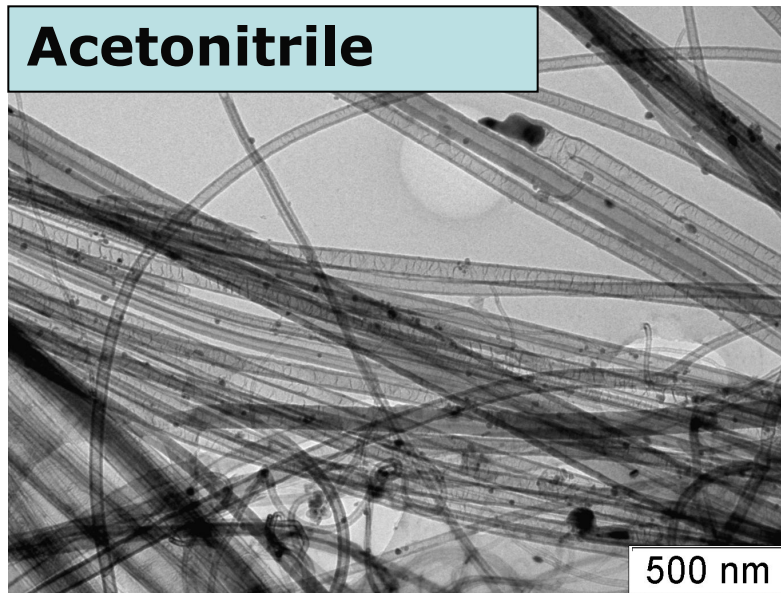


5  $\mu\text{m}$

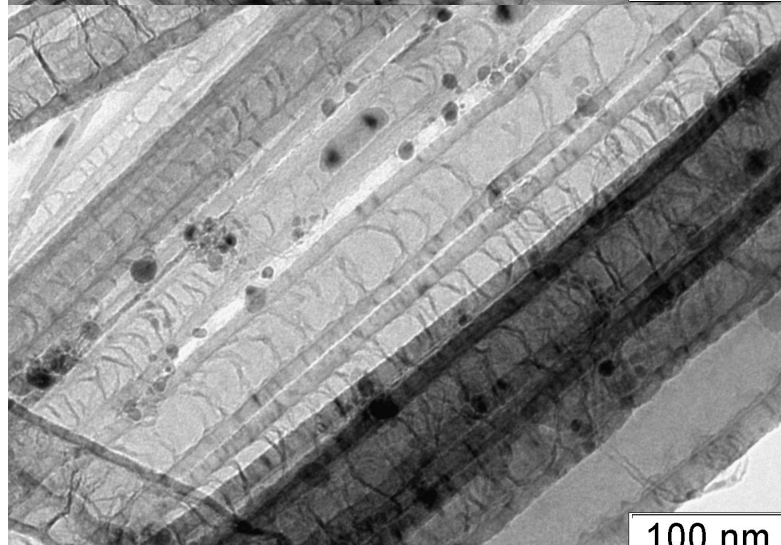


20 nm

Acetonitrile

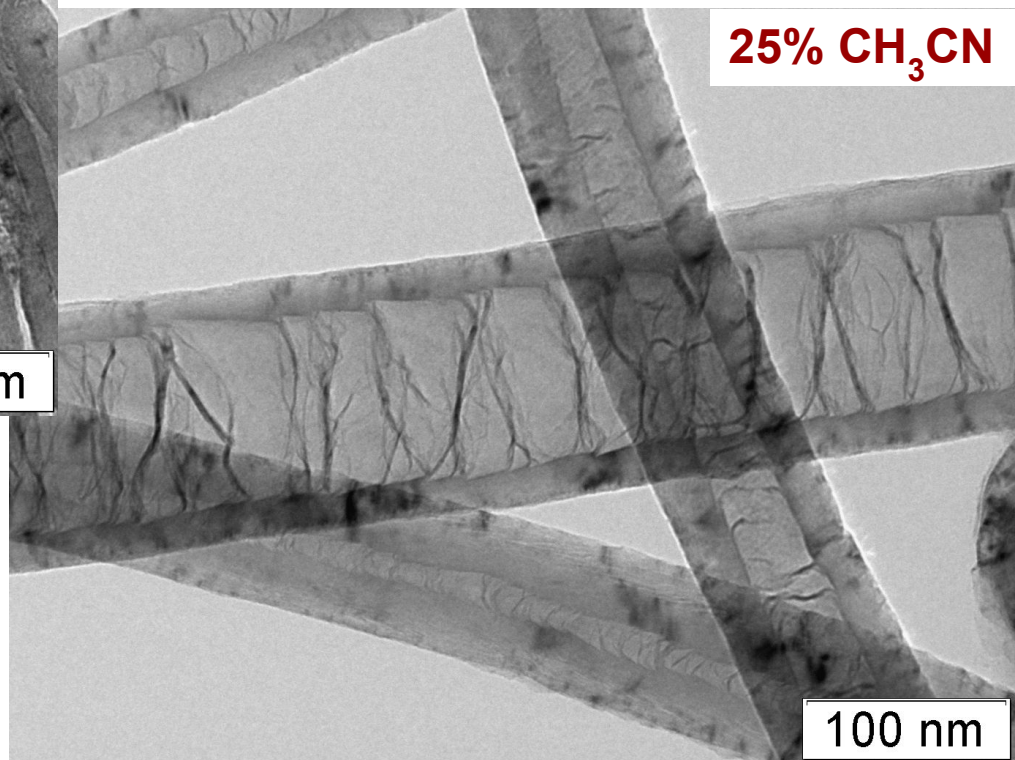
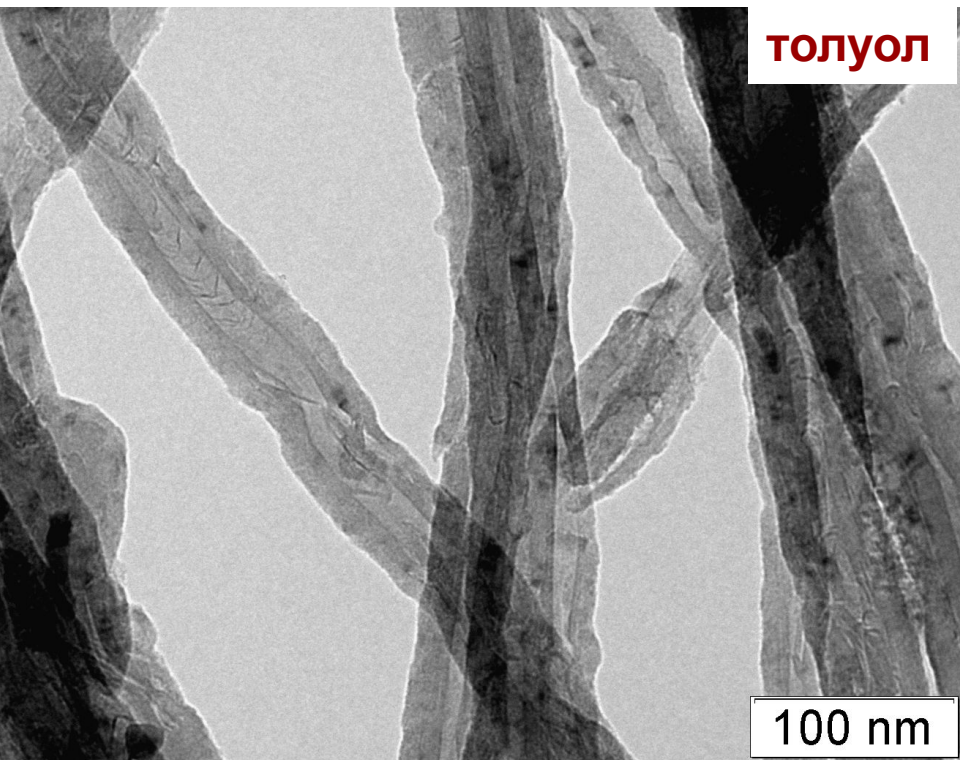


500 nm



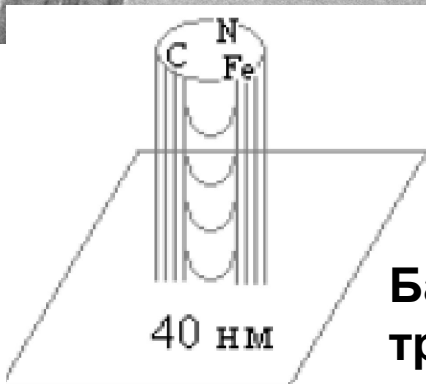
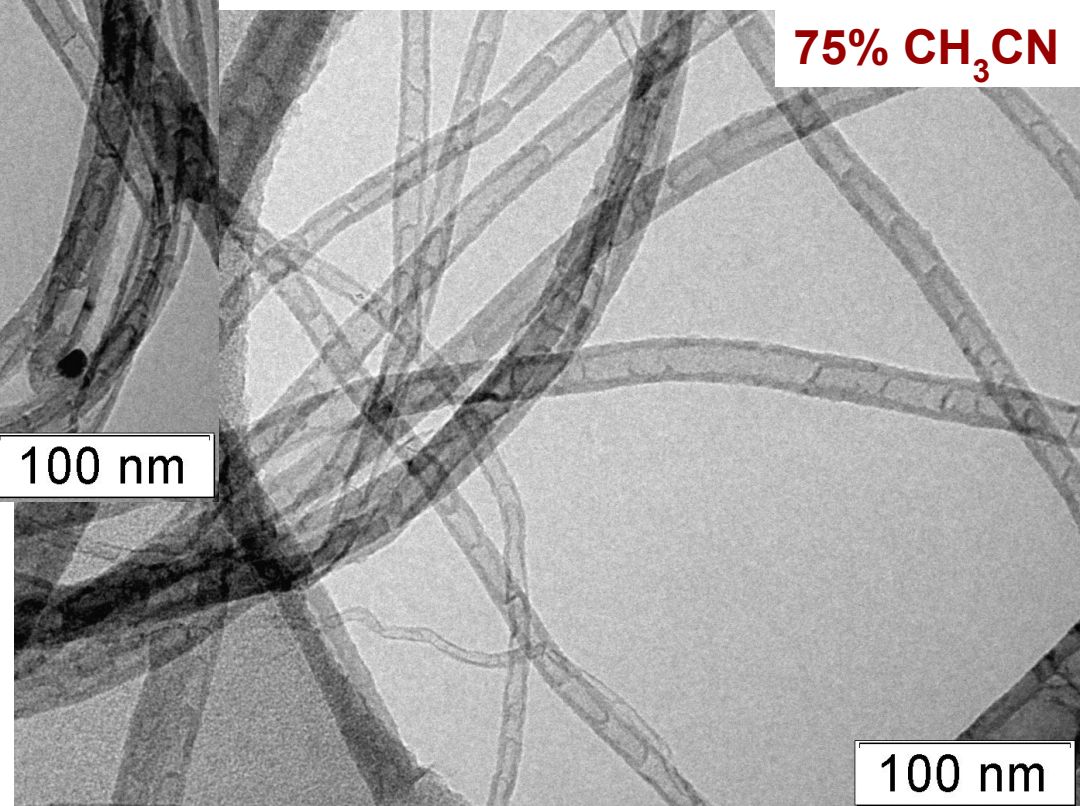
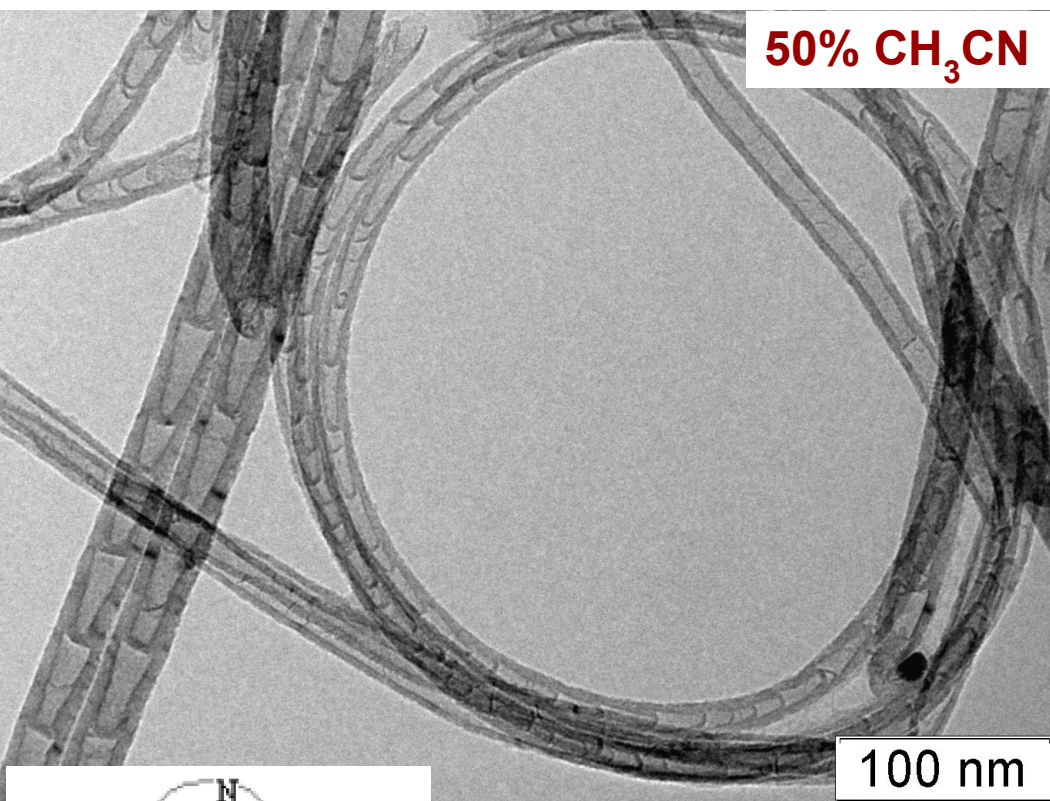
100 nm

# Синтез $CN_x$ нанотруб



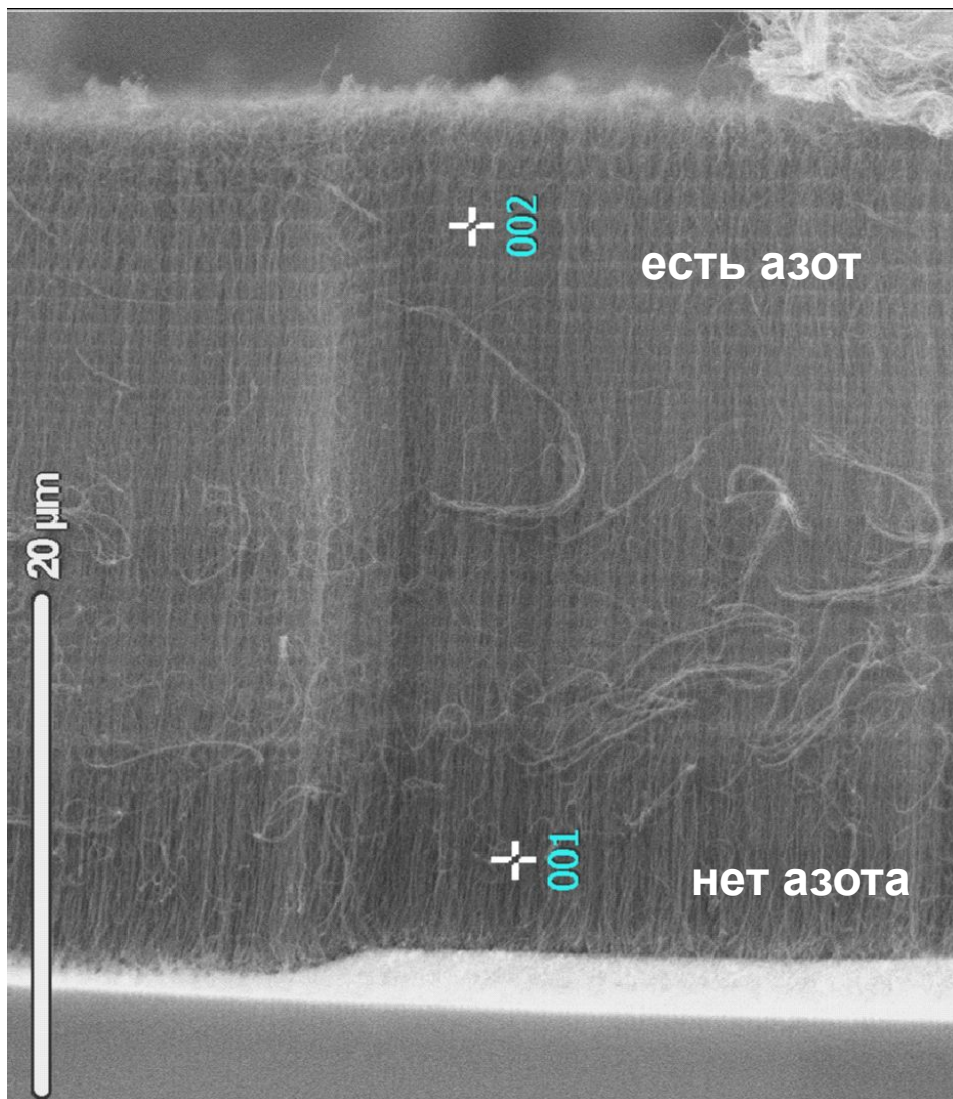


# Синтез $CN_x$ нанотруб



Бамбукообразные  
трубы

# Синтез слоистых структур



- 1) подается смесь  $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$
- 2) подается смесь  $\text{C}_7\text{H}_{16}/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$

## Метка 001

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation K
C K	*	0.277	100.00	4.92	100.00		100.0000
N K	*						
Total				100.00		100.00	

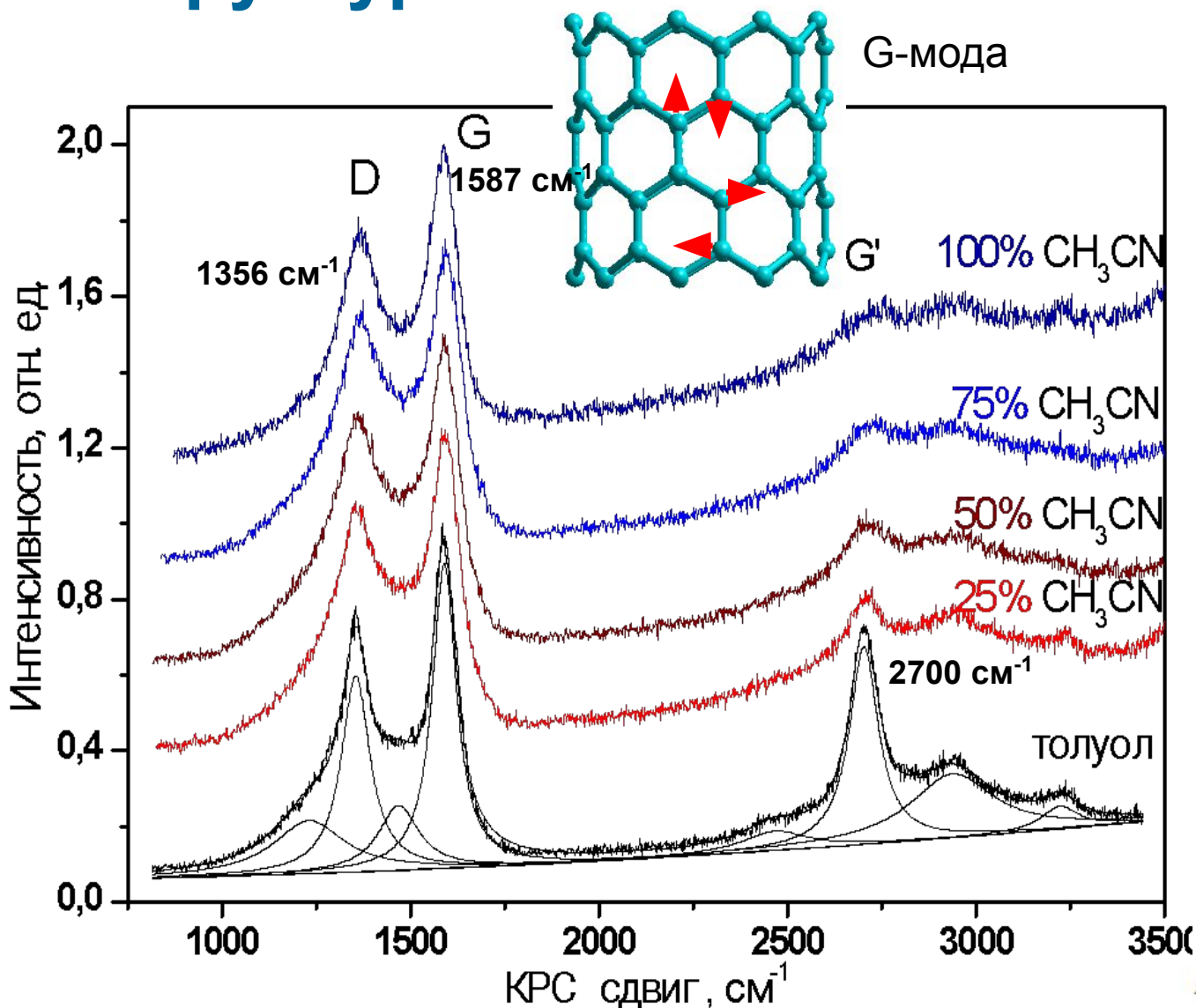
## Метка 002

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation K
C K	0.277	58.40	0.10	62.08		72.8466	
N K	0.392	41.60	2.32	37.92		27.1534	
Total				100.00	100.00		

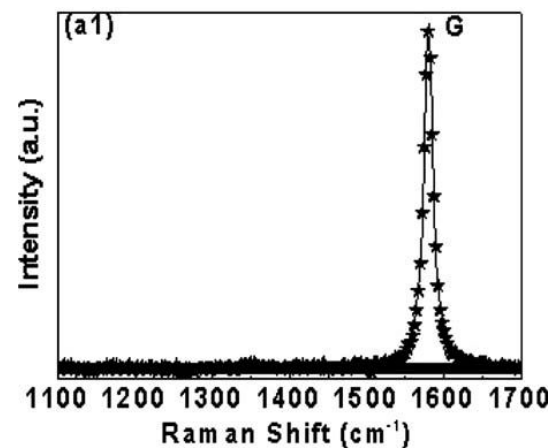
**Синтез трубчатых гетероструктур  $\text{C-CN}_x$ , соединяющих участки с различной электропроводностью**



# Структурные особенности $\text{CN}_x$ нанотрубок

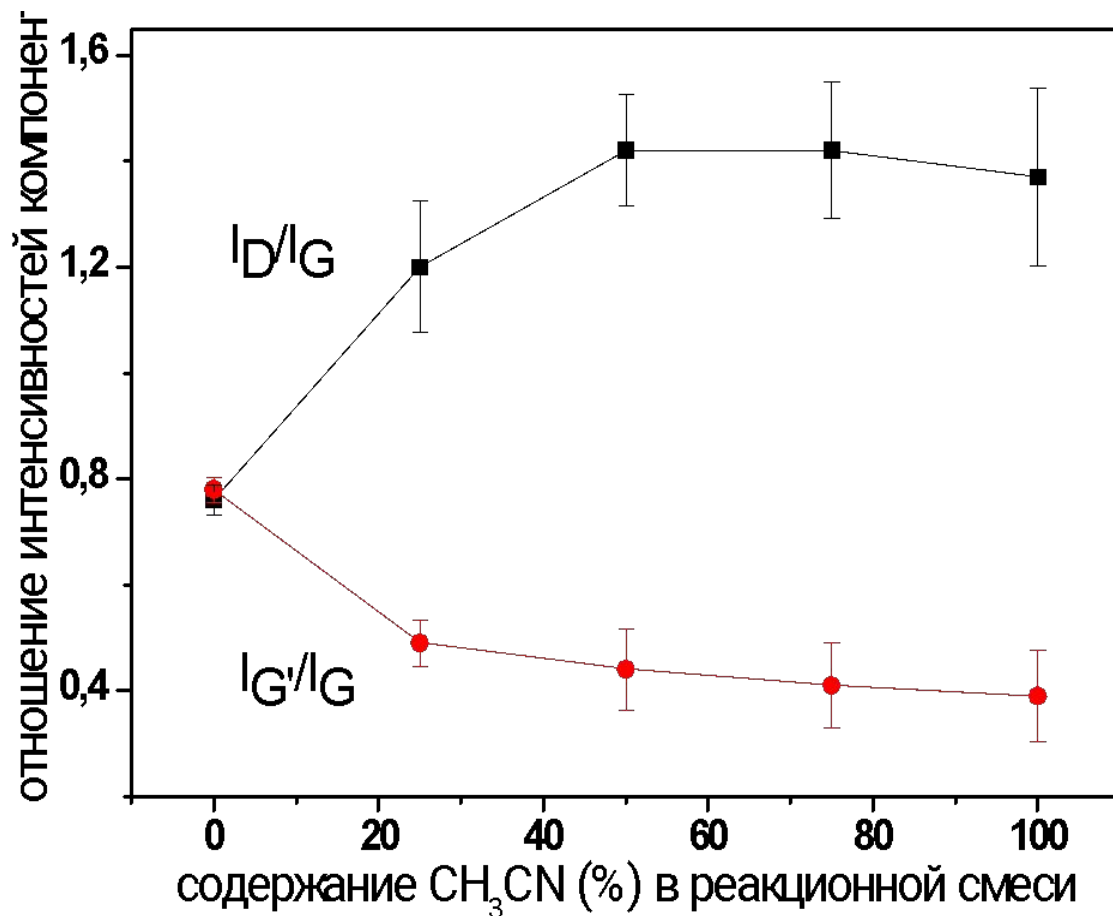


В высококачественном графите D-мода отсутствует



*E.F. Antunes et al. / Carbon 44 (2006) 2202–2211*

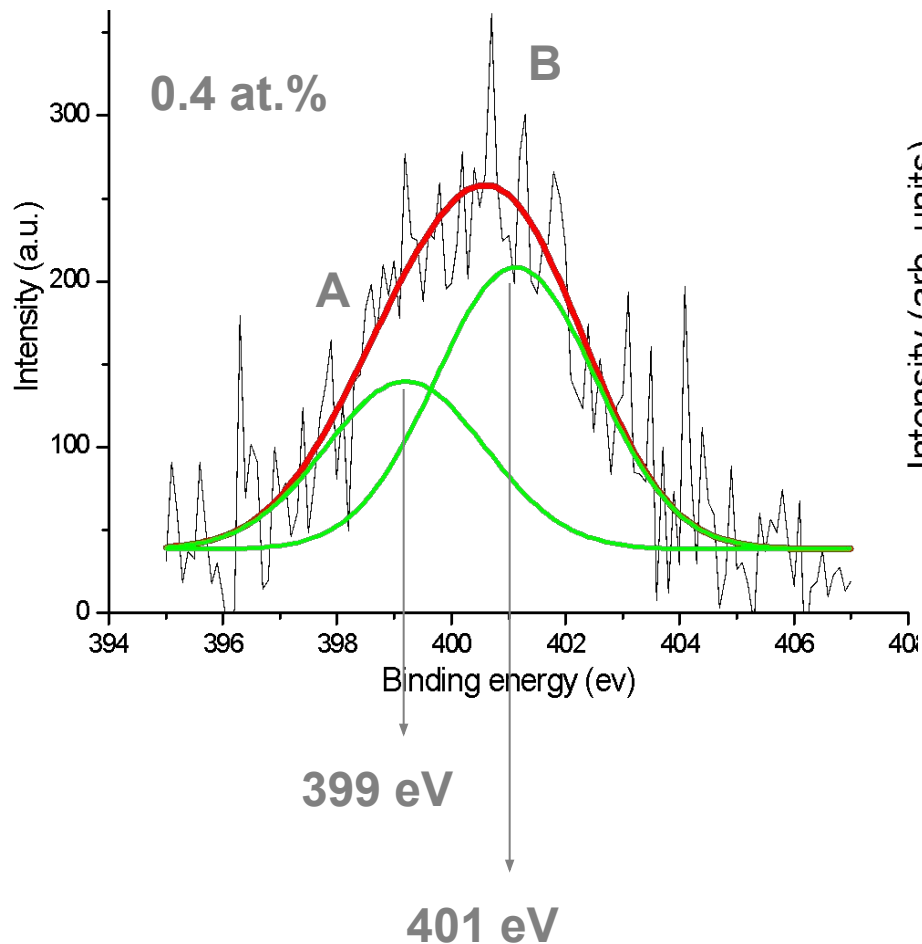
# Влияние состава реакционной смеси на структуру $CN_x$ нанотруб



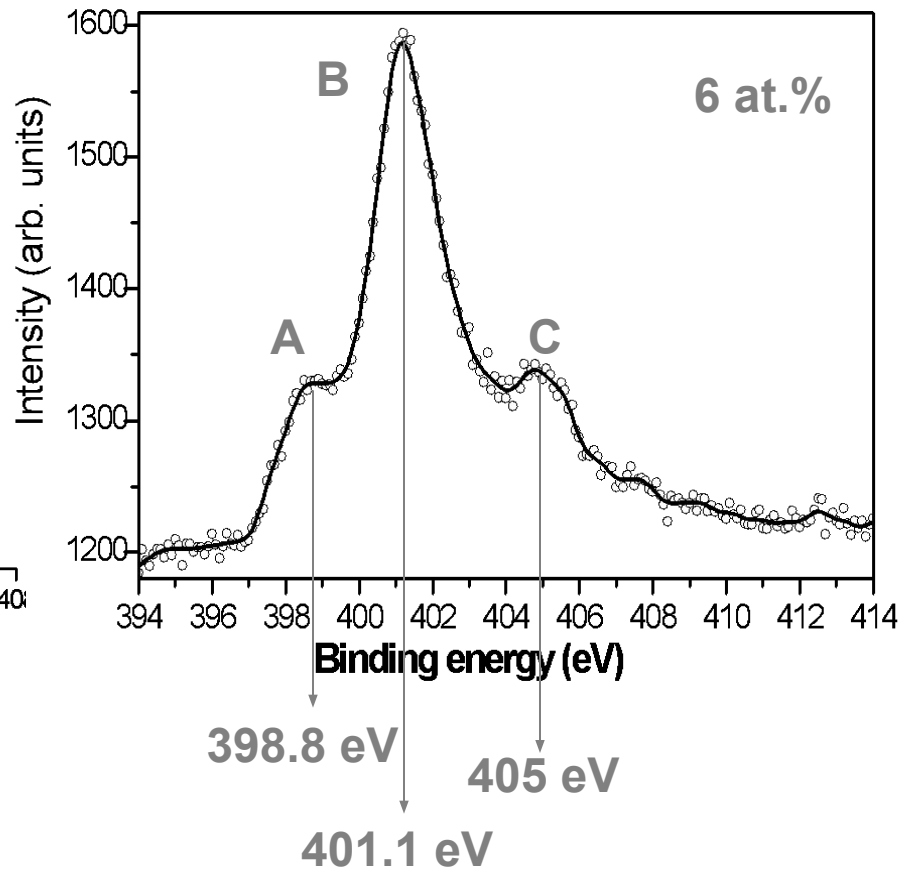
**Допирование углеродных нанотруб азотом приводит к «ухудшению» графитизации слоев**

# ФЭС N1s CN<sub>x</sub> нанотрубки (сравнение)

random nanotubes



aligned nanotubes

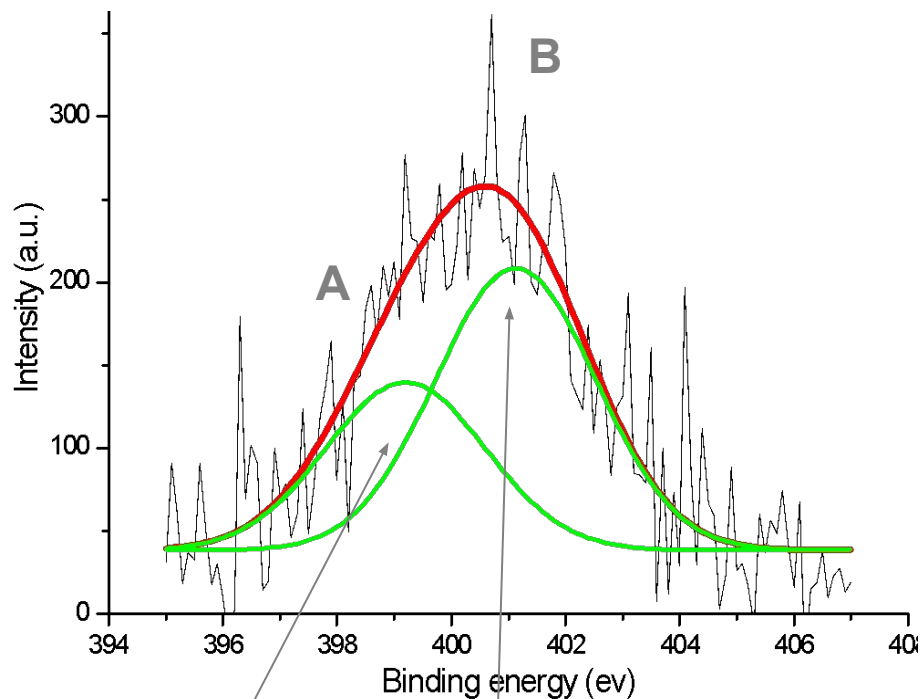


**No peak C in the spectrum of  
CN<sub>x</sub> nanotubes, produced by classical scheme**

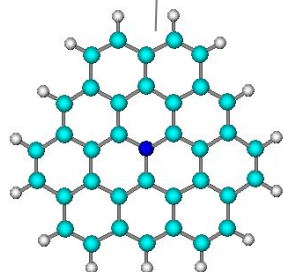
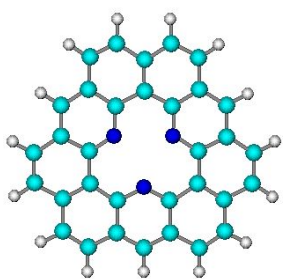
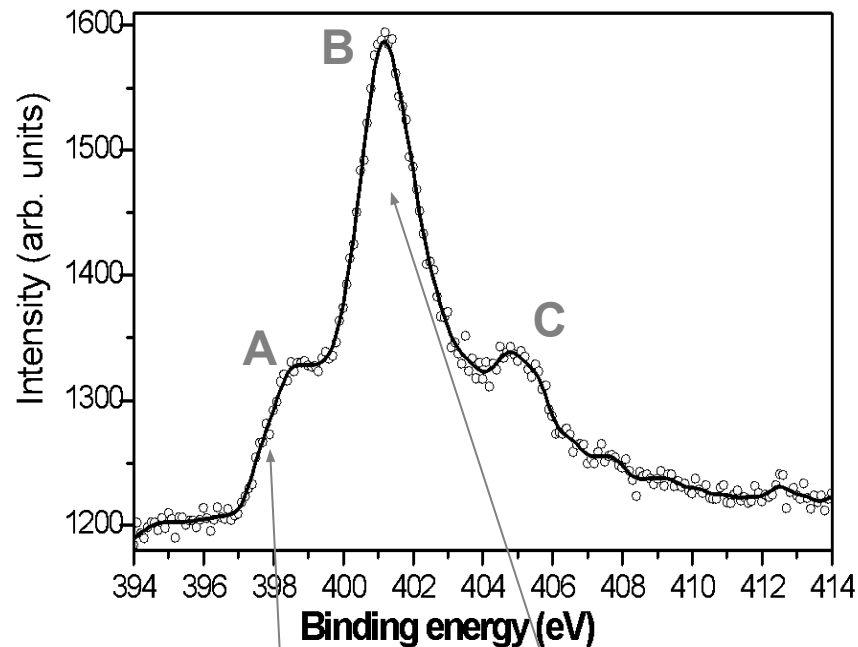


# ФЭС N1s CNx нанотрубки (сравнение)

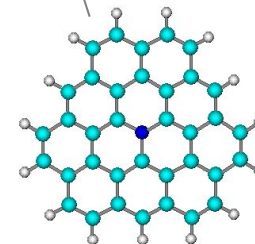
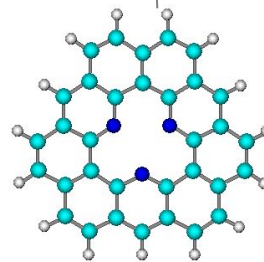
random nanotubes



aligned nanotubes

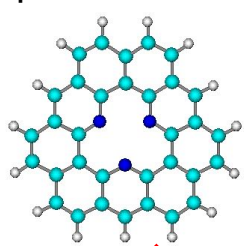


ratio of A and B components is close for both spectra

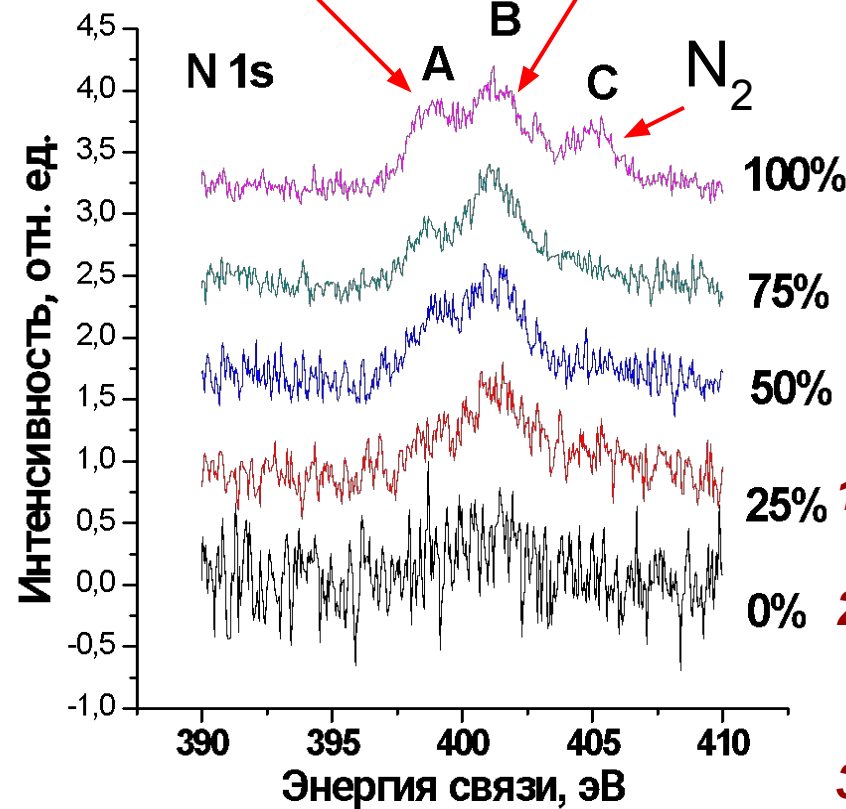
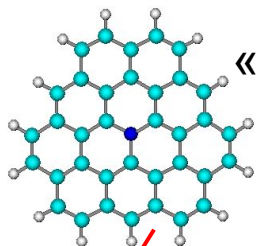


# Химические формы азота в $CN_x$ нанотрубках

«пиридиновый»



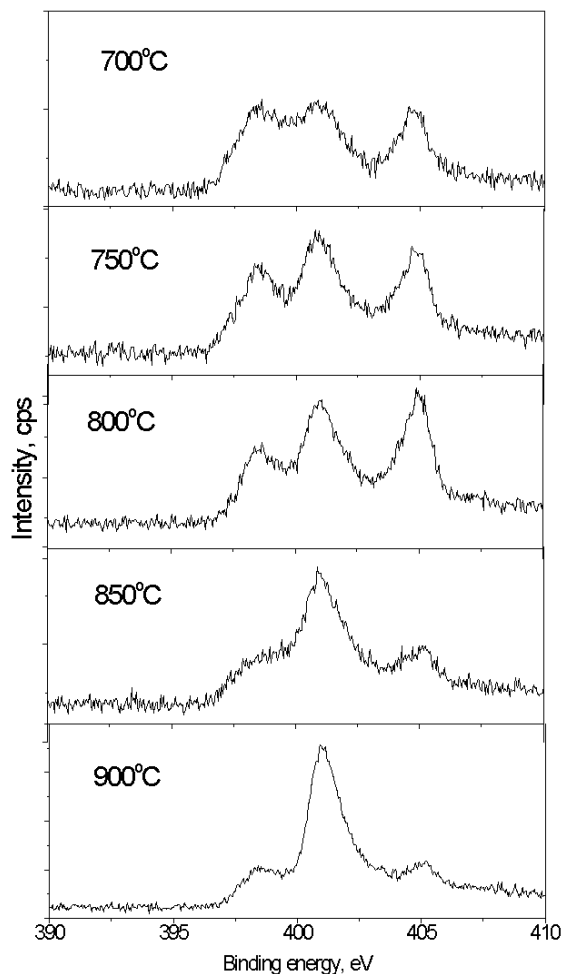
«графитовый»



$CH_3CN$	0%	25%	50%	75%	100%
N общее	0.3	1.23	1.71	2.36	2.89
N пирид.	-	0.36	0.67	0.66	0.95
N графит.	0.3	0.74	0.92	1.35	1.22
$N_2$	-	0.13	0.12	0.35	0.72

- 1) **Добавка 25%  $CH_3CN$  увеличивает содержание азота на 0.5 атомных %**
- 2) **При использовании в качестве газа-носителя  $N_2$ , часть азота встраивается в стенки нанотрубок**
- 3) **Формирование «графитового» азота более выгодно**

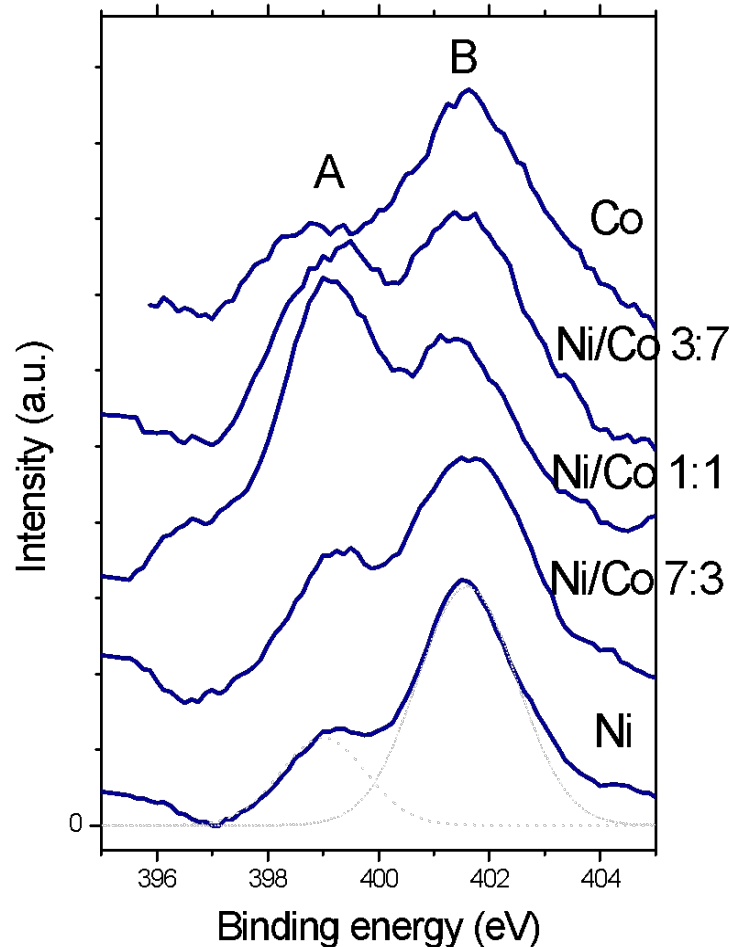
## Зависимость состояния азота от температуры синтеза



Концентрация азота увеличивается с температурой

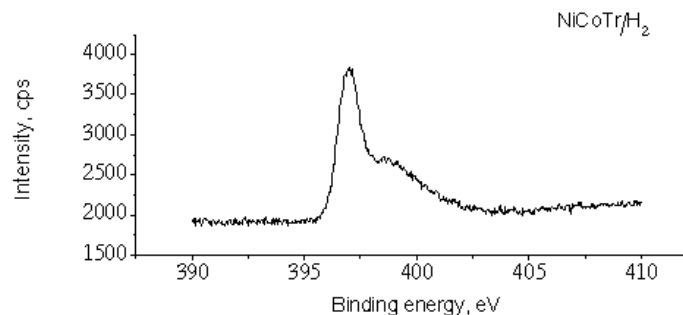
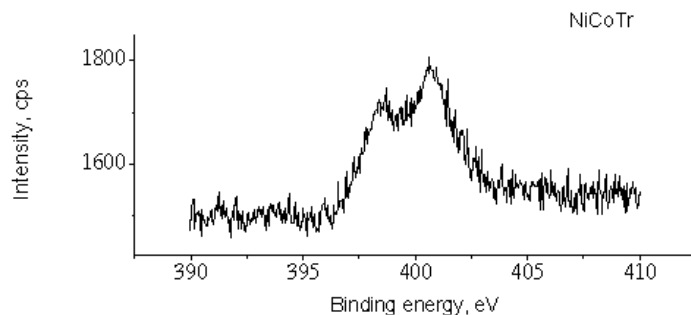
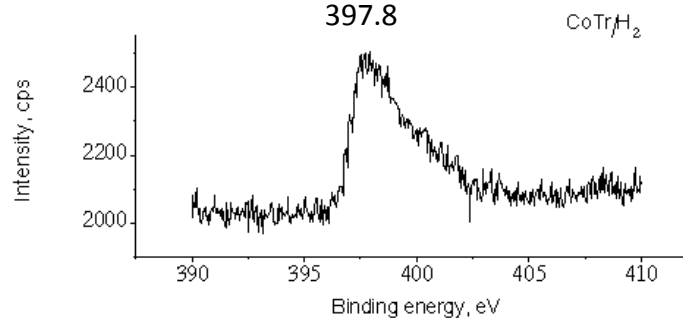
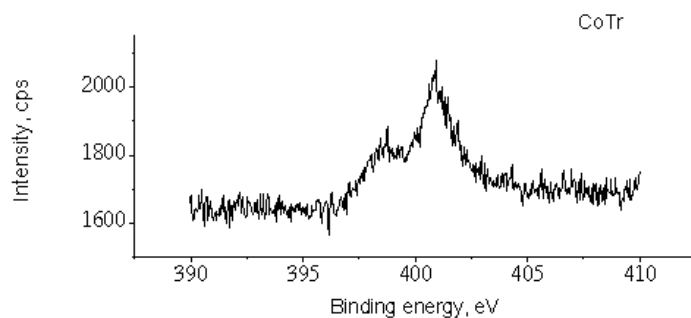
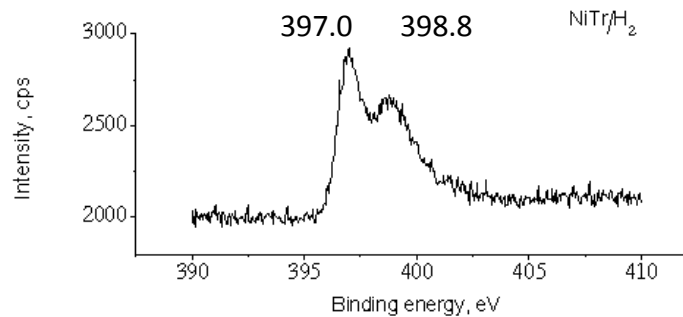
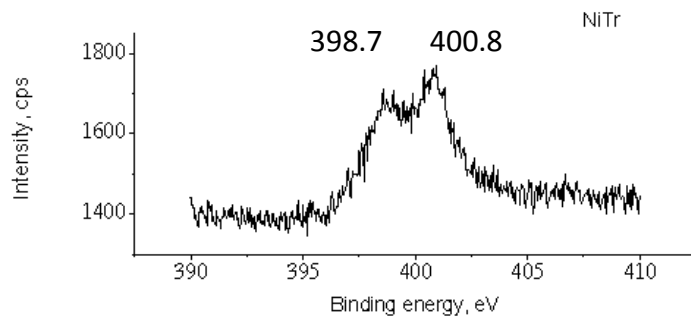
Интенсивность пика при 401 эВ увеличивается с температурой. Интенсивность пика при 405 эВ увеличивается вплоть до 800 С, а затем падает.

## Рентгеноэлектронные спектры CN<sub>x</sub> неориентированных нанотруб

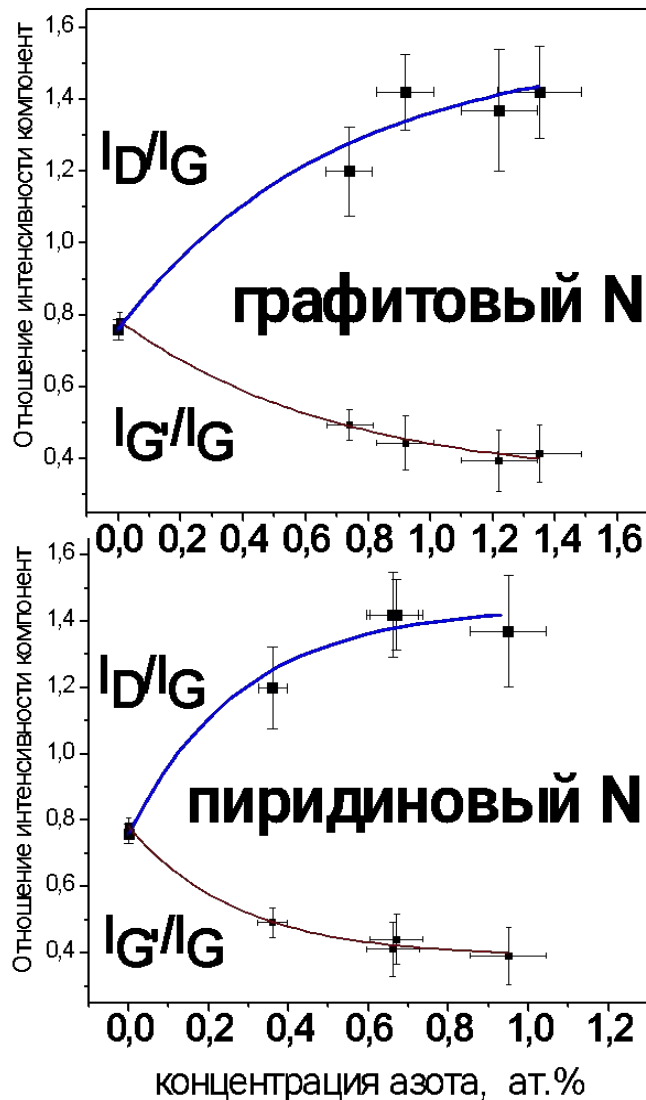




# Зависимость от природы катализатора и водорода в процессе синтеза



# Влияние химических форм азота на структуру $CN_x$ нанотруб

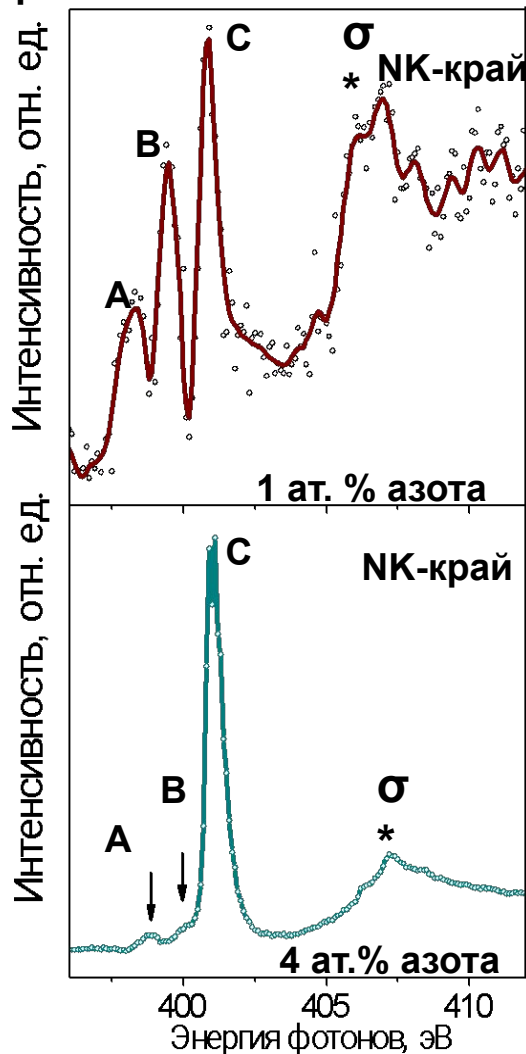


**образование «пиридинового» азота приводит к большей дефектности слоев  $CN_x$  нанотруб, чем образование «графитового» азота**

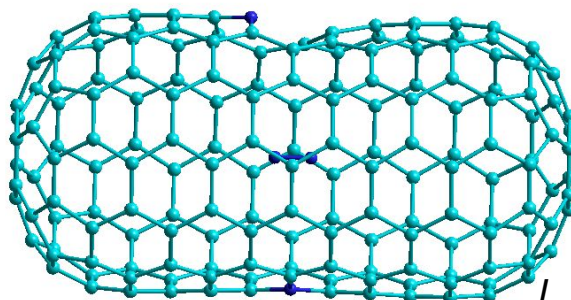
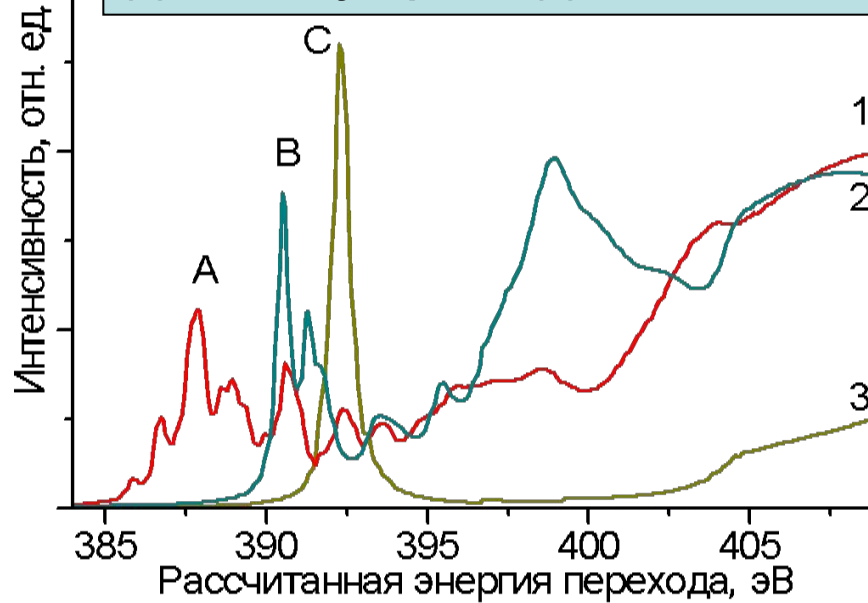
*L.G. Bulusheva et al Phys. Stat. Sol. (b) 245 (2008) 1971-1974*

# Химические формы азота в $CN_x$ нанотрубках

## Рентгеновские спектры поглощения



Рентгеновские спектры, рассчитанные для «пиридинового» (1), «графитового» (2) и молекулярного (3) азота

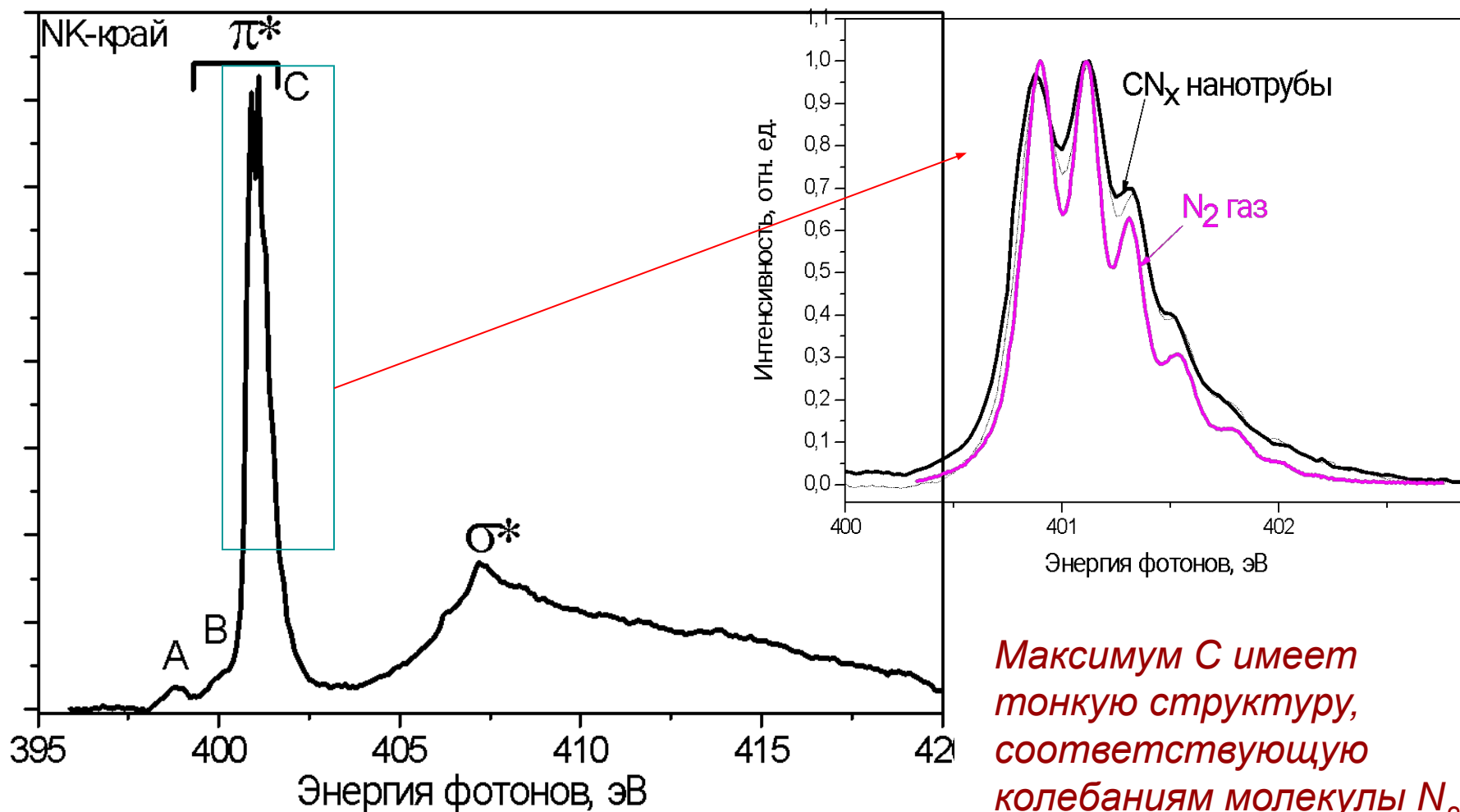


V3LYP расчет

*L.G. Bulusheva et al. Phys. Stat. Sol. b 244 (2007) 4078-4081*

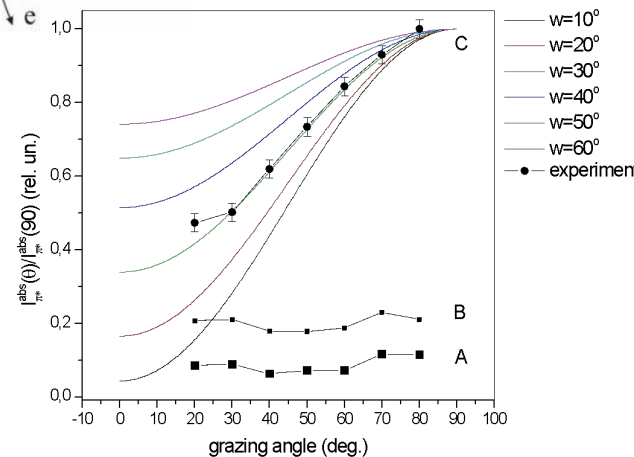
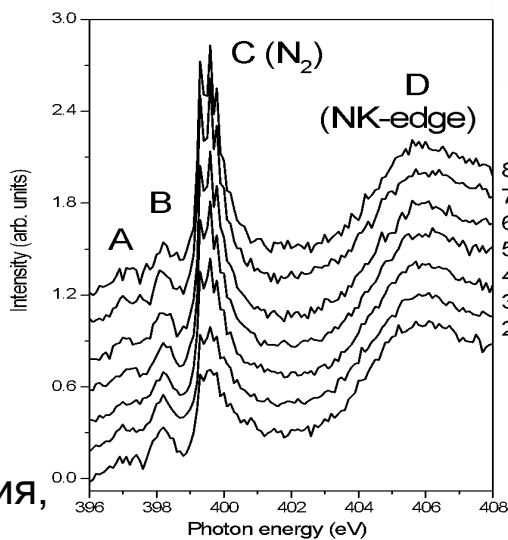
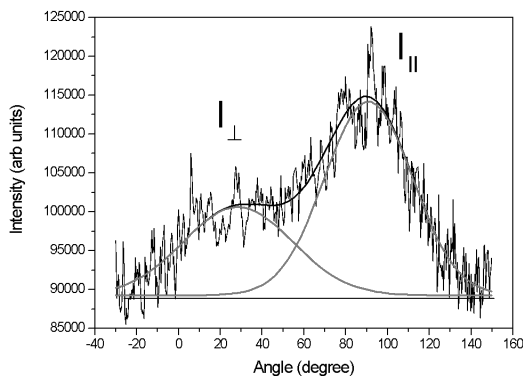
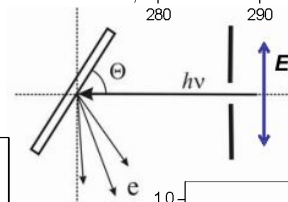
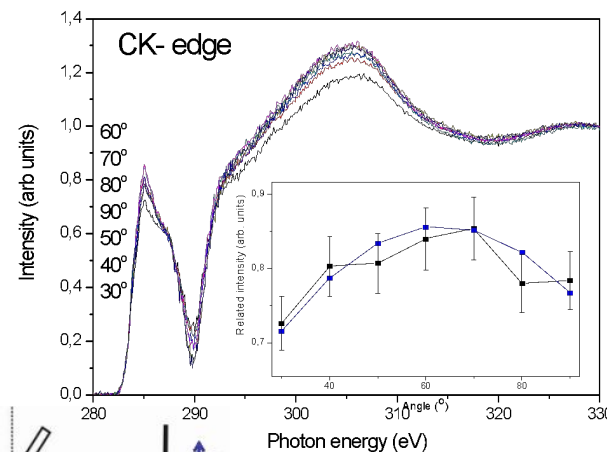
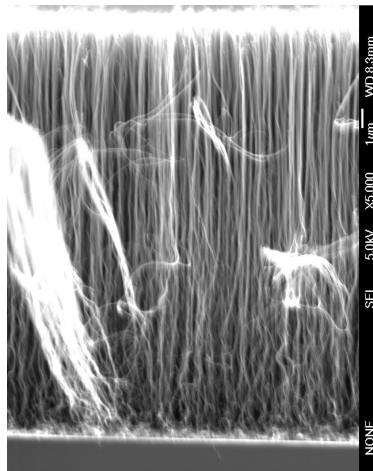
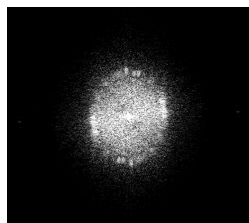
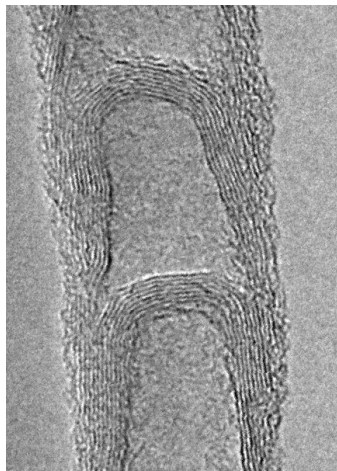


# Экспериментальное доказательство образования $N_2$ в $CN_x$ нанотрубках



*Максимум C имеет тонкую структуру, соответствующую колебаниям молекулы  $N_2$*

# Угловая зависимость СК и НК – краев поглощения CNx нанотруб



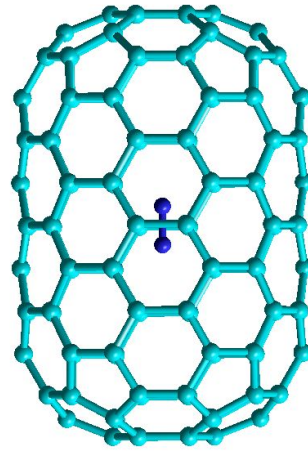
Фурье обработка ТЕМ изображения, определение направленности графеновых слоев

# Где N<sub>2</sub> молекулы?

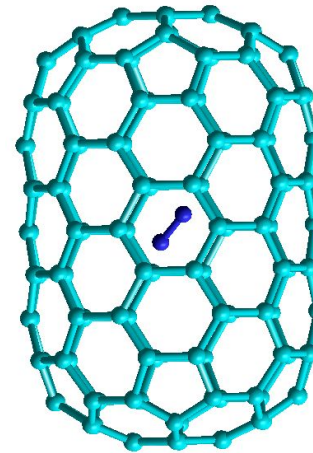
Молекула N<sub>2</sub> в трубе диаметром 7.78 Å  
вдоль оси      под углом 45 ° перпендикулярно оси

внутренняя  
полость  
трубы

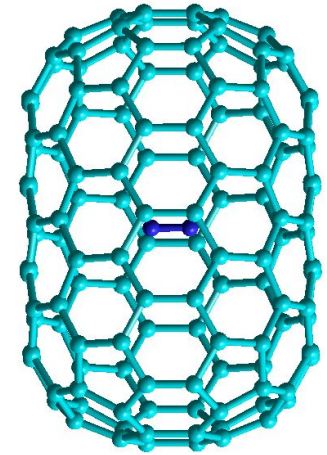
ось трубы



$$E_{\text{tot}} = -5139.7649 \text{ эВ}$$



$$E_{\text{tot}} = -5139.7648 \text{ эВ}$$



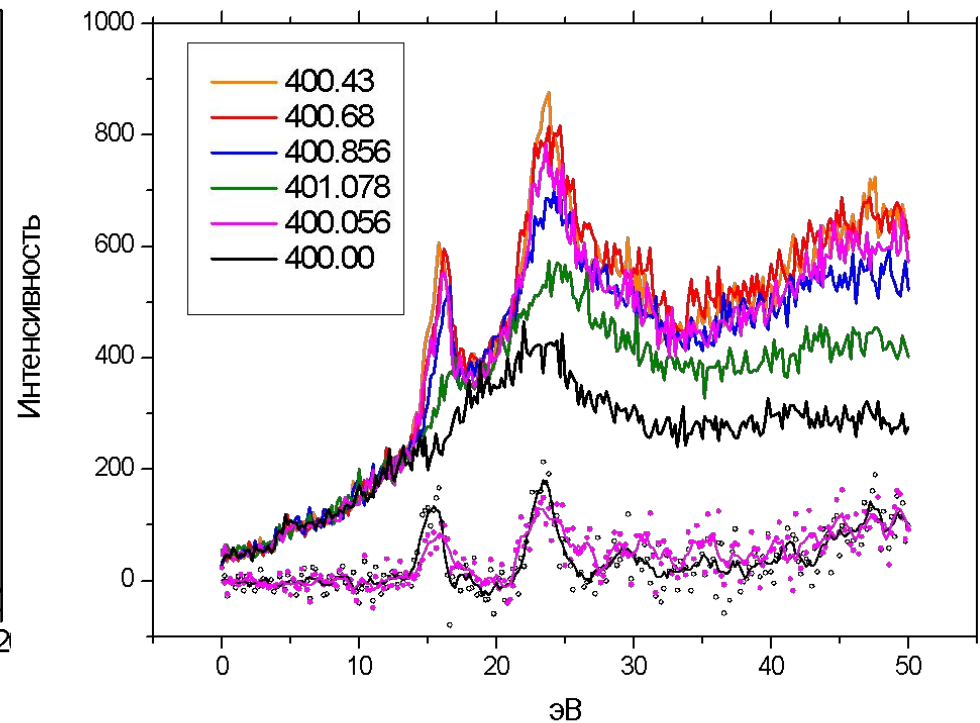
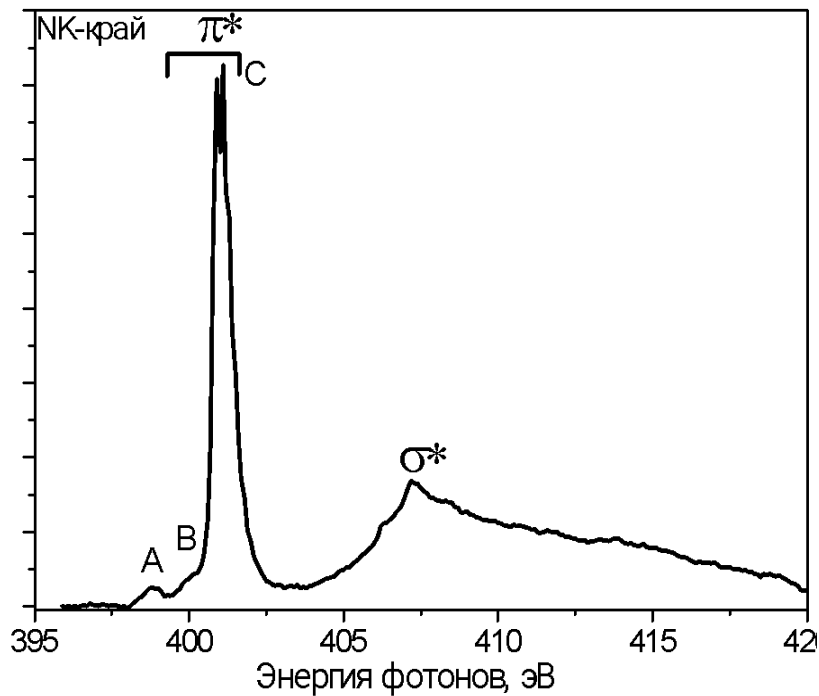
$$E_{\text{tot}} = -5139.7642 \text{ эВ}$$

B3LYP, 6-31G\*+

***В полости трубы N<sub>2</sub> молекулы могут вращаться***

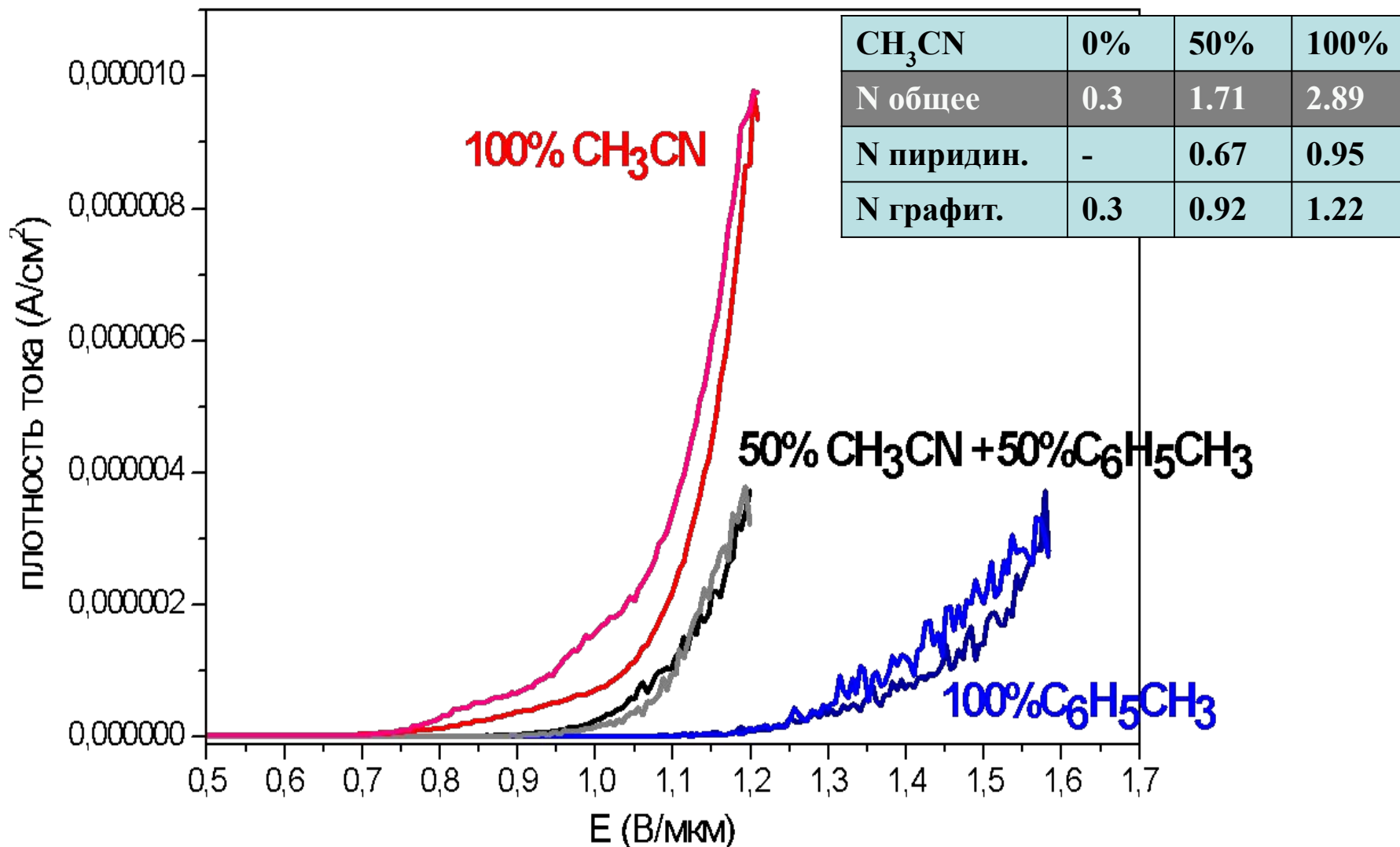
**Вывод: молекулы N<sub>2</sub> интеркалированы между слоями CN<sub>x</sub> нанотруб**

# Резонансные фотоэмиссионные спектры $CN_x$ УНТ



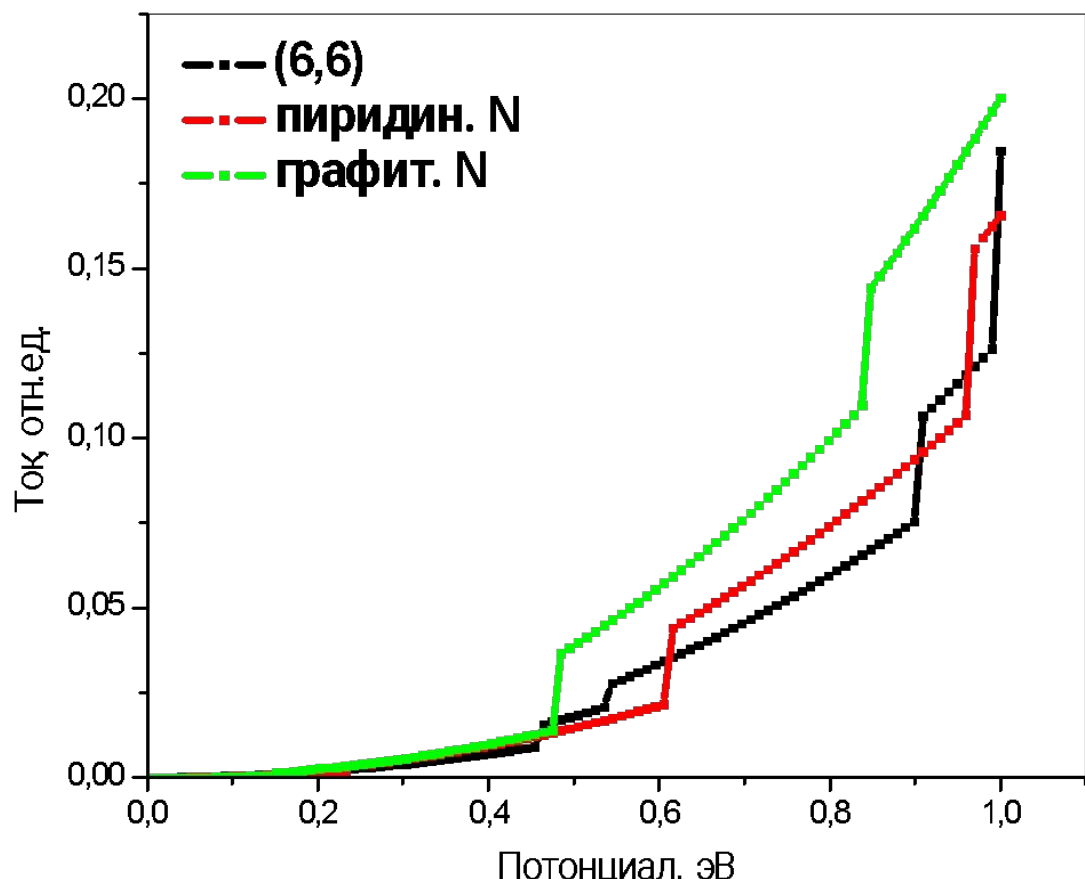


# Влияние азота на полевую эмиссию нанотруб



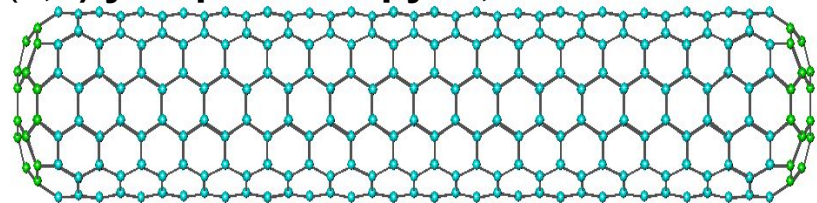
**Увеличение концентрации азота уменьшает порог появления эмиссионного тока**

# Какая химическая форма азота ответственна за улучшение автоэмиссионных характеристик?

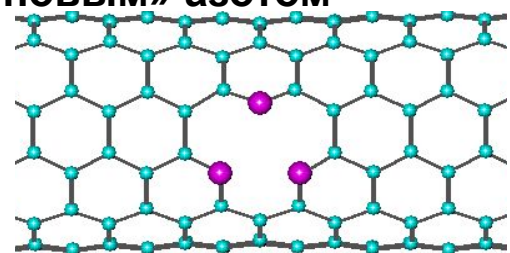


A.V. Okotrub et al. Full. Nanotub. Carbon Nanostruct. 14 (2006) 151-164

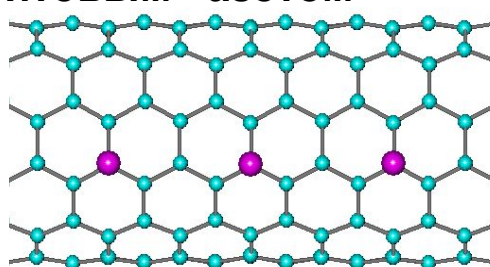
(6,6) углеродная труба, длиной ~5 нм



фрагмент трубы с «пиридиновым» азотом

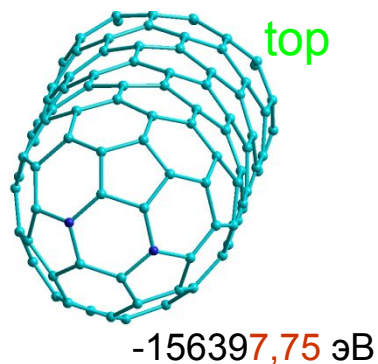
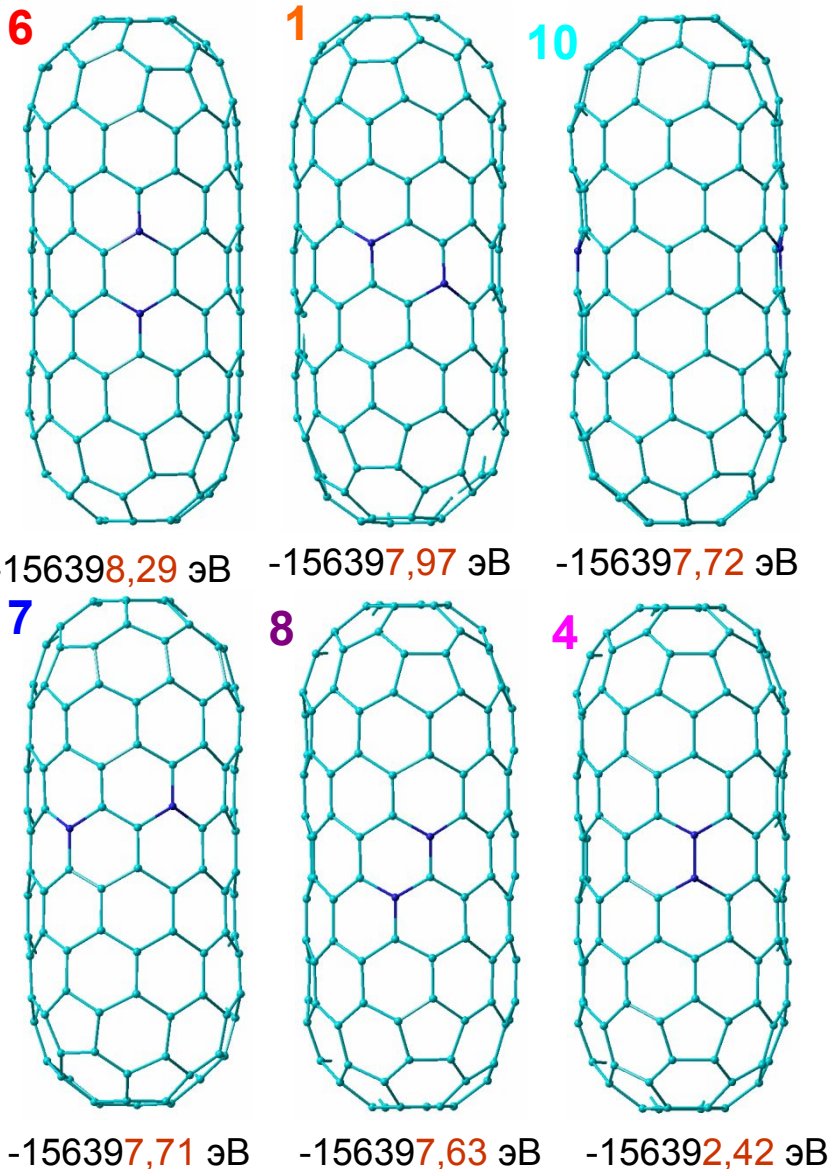


фрагмент трубы с «графитовым» азотом



**«Графитовый» азот обеспечивает более заметное повышение эмиссионного тока**

# Предпочтительные конфигурации азотных дефектов



исходная труба  $C_{150}$

$$j = C_1 U^2 \exp(-C_2 / U)$$

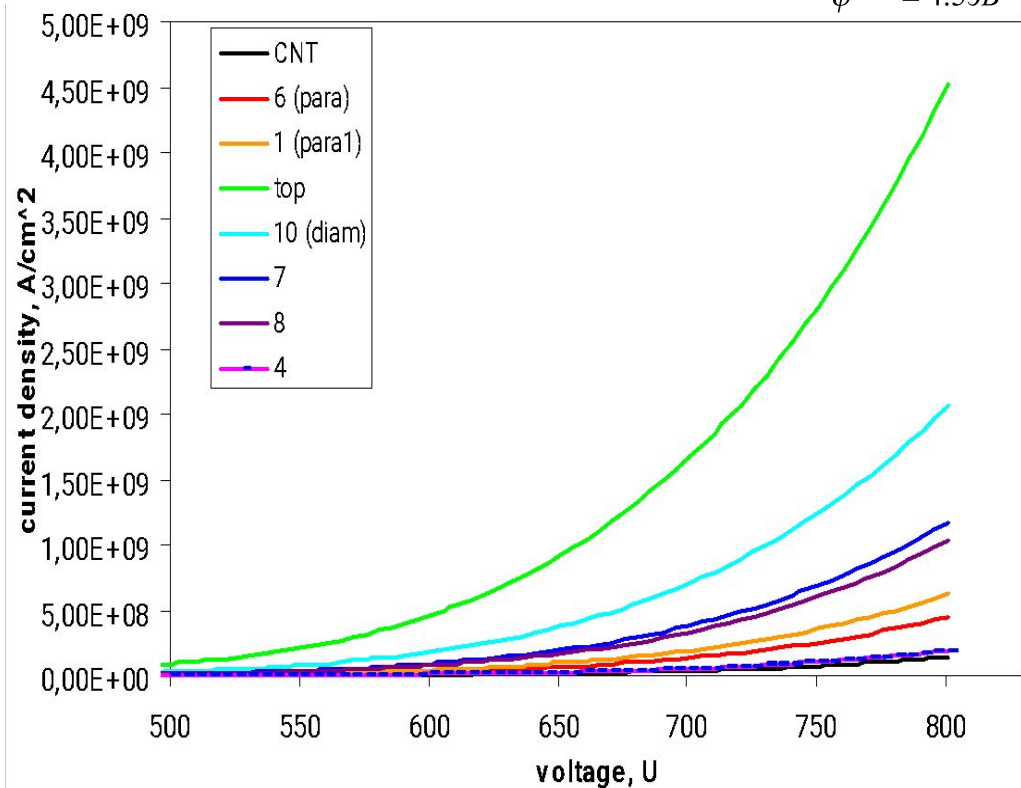
$$C_1 = \frac{1.5 \cdot 10^{-6}}{\varphi} \left( \frac{\gamma}{d} \right)^2 e^{\frac{10.4}{\sqrt{\varphi}}}$$

$$C_2 = 6.44 \cdot 10^7 \frac{d}{\gamma} \varphi^{1.5}$$

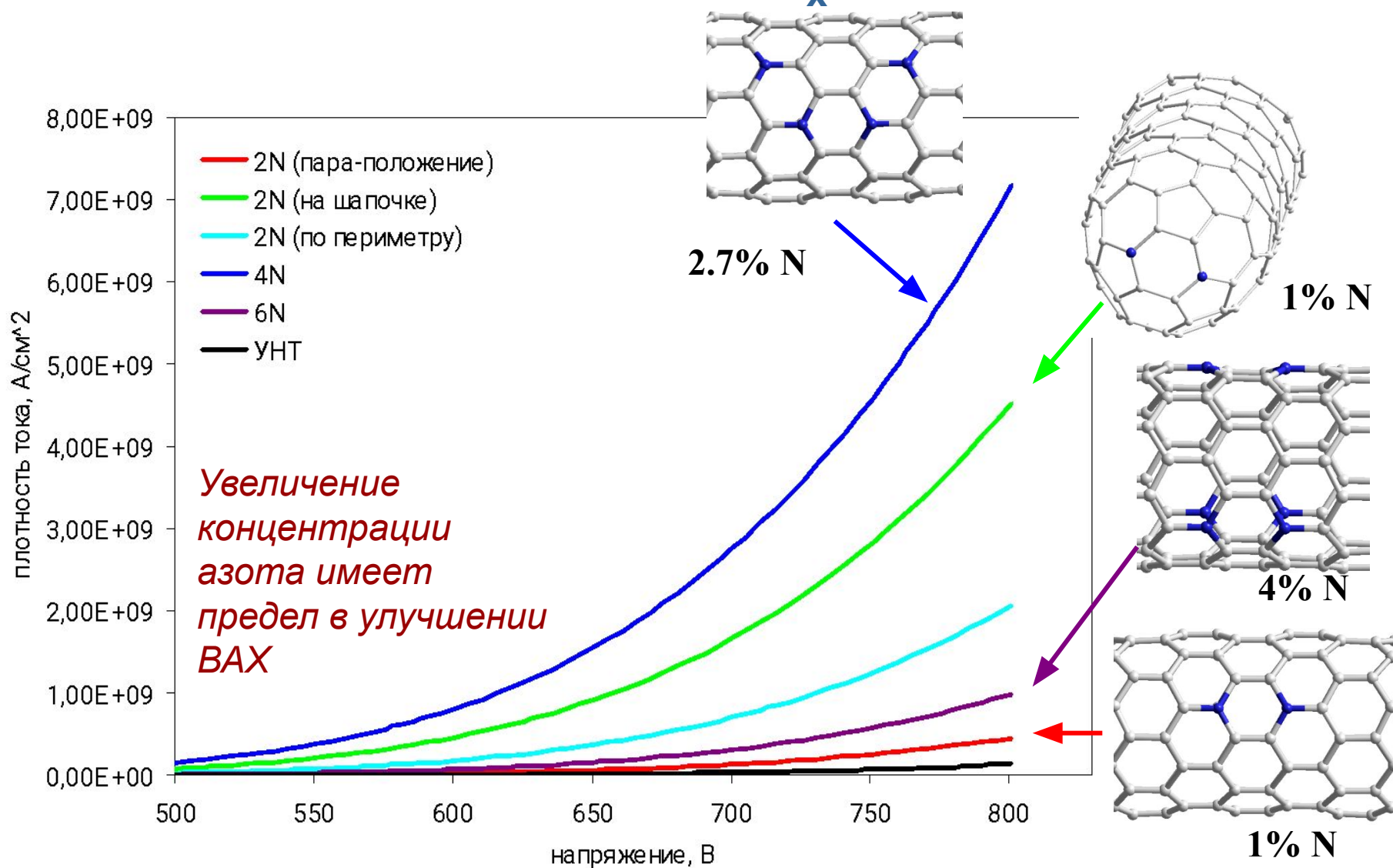
$$\gamma = 1000$$

$$d = 0.01 \text{ см}$$

$$\varphi^{VHT} = 4.5 \text{ эВ}$$



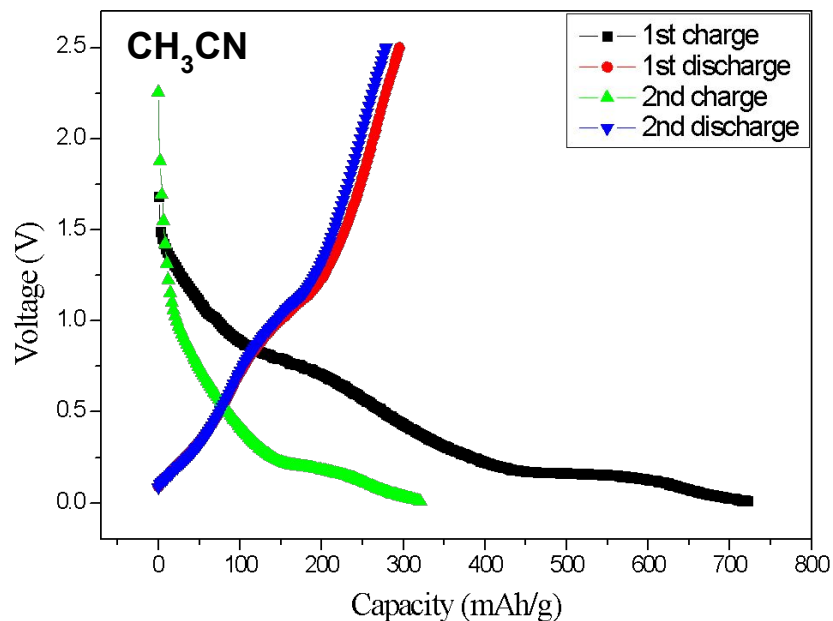
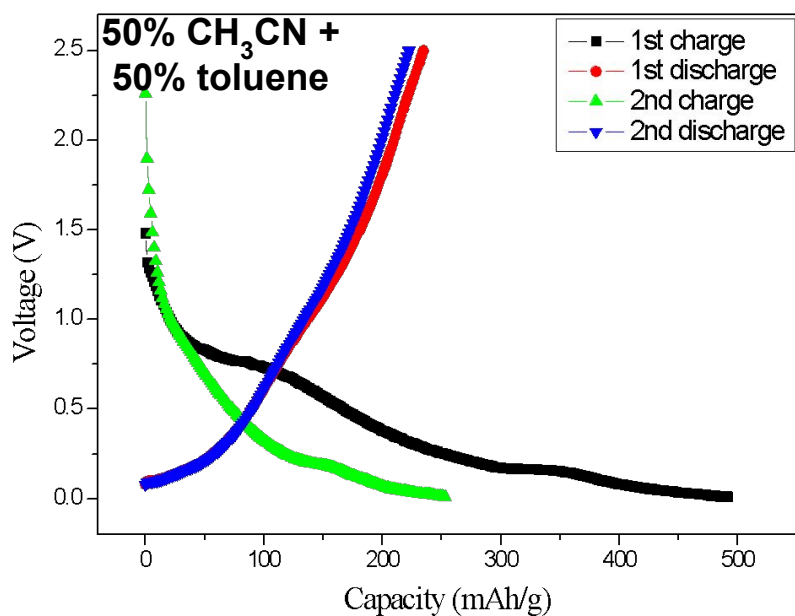
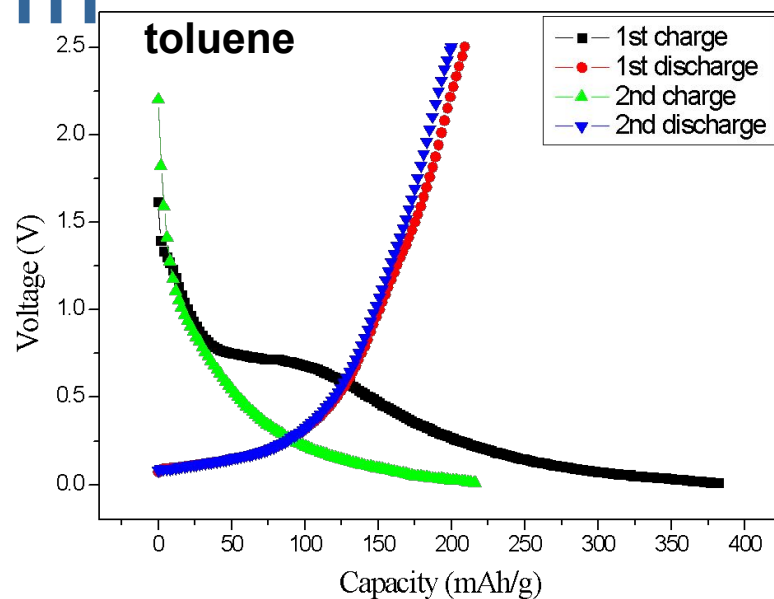
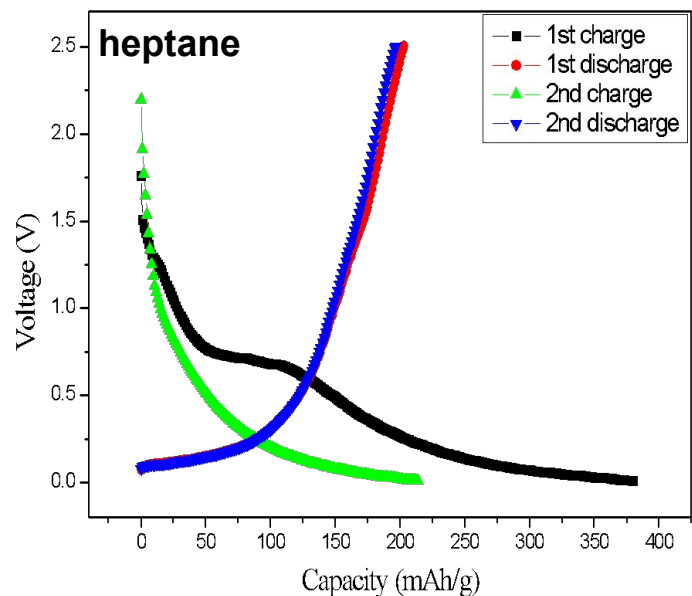
# Теоретические вольтамперные зависимости автоэмиссии для $CN_x$ нанотруб



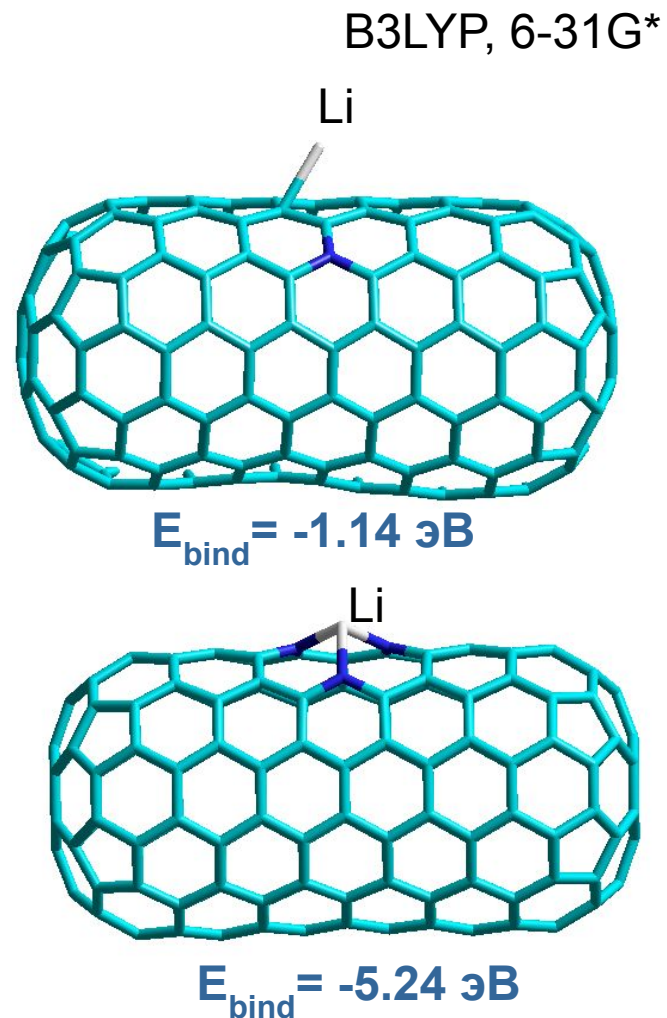
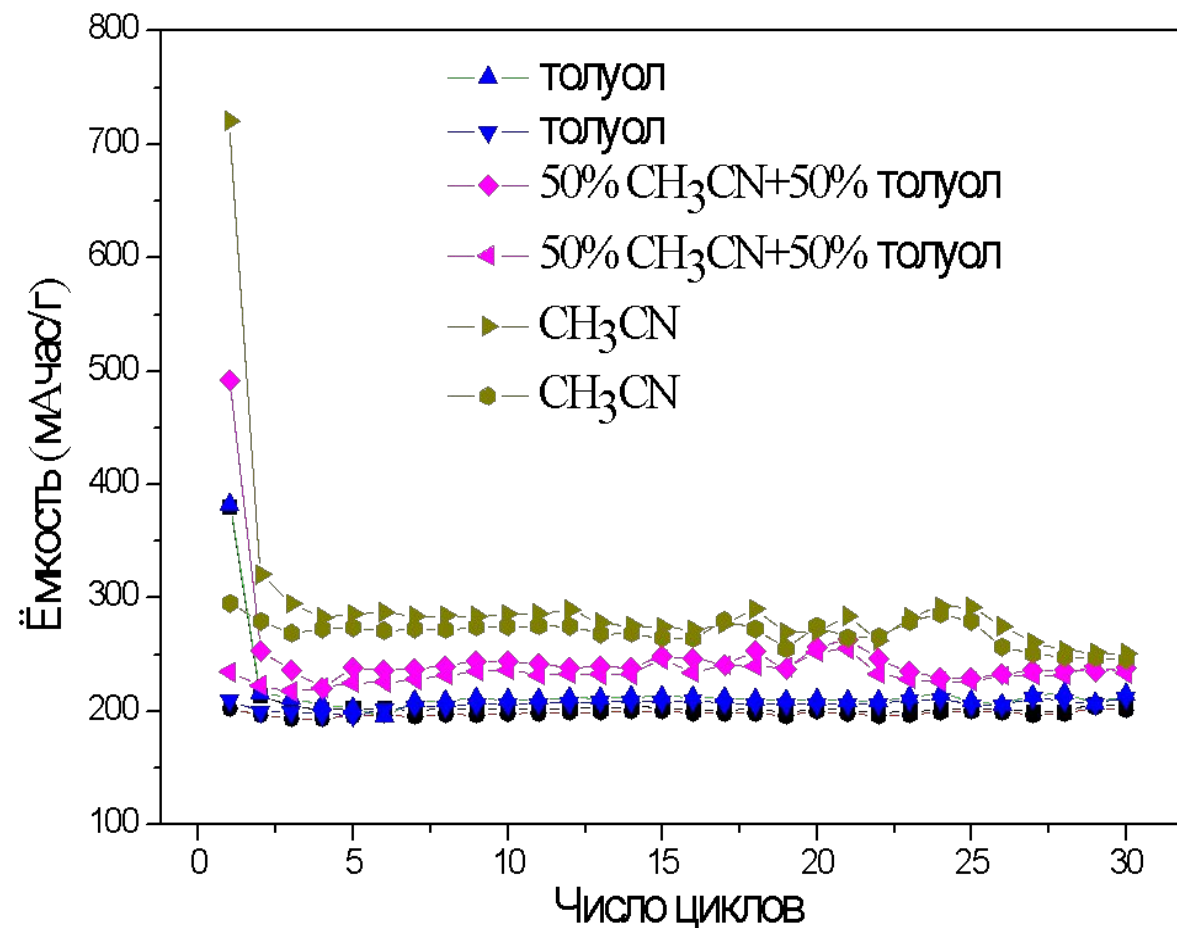


# Заряд-разрядные кривые Li интеркаляции CNx

УНТ

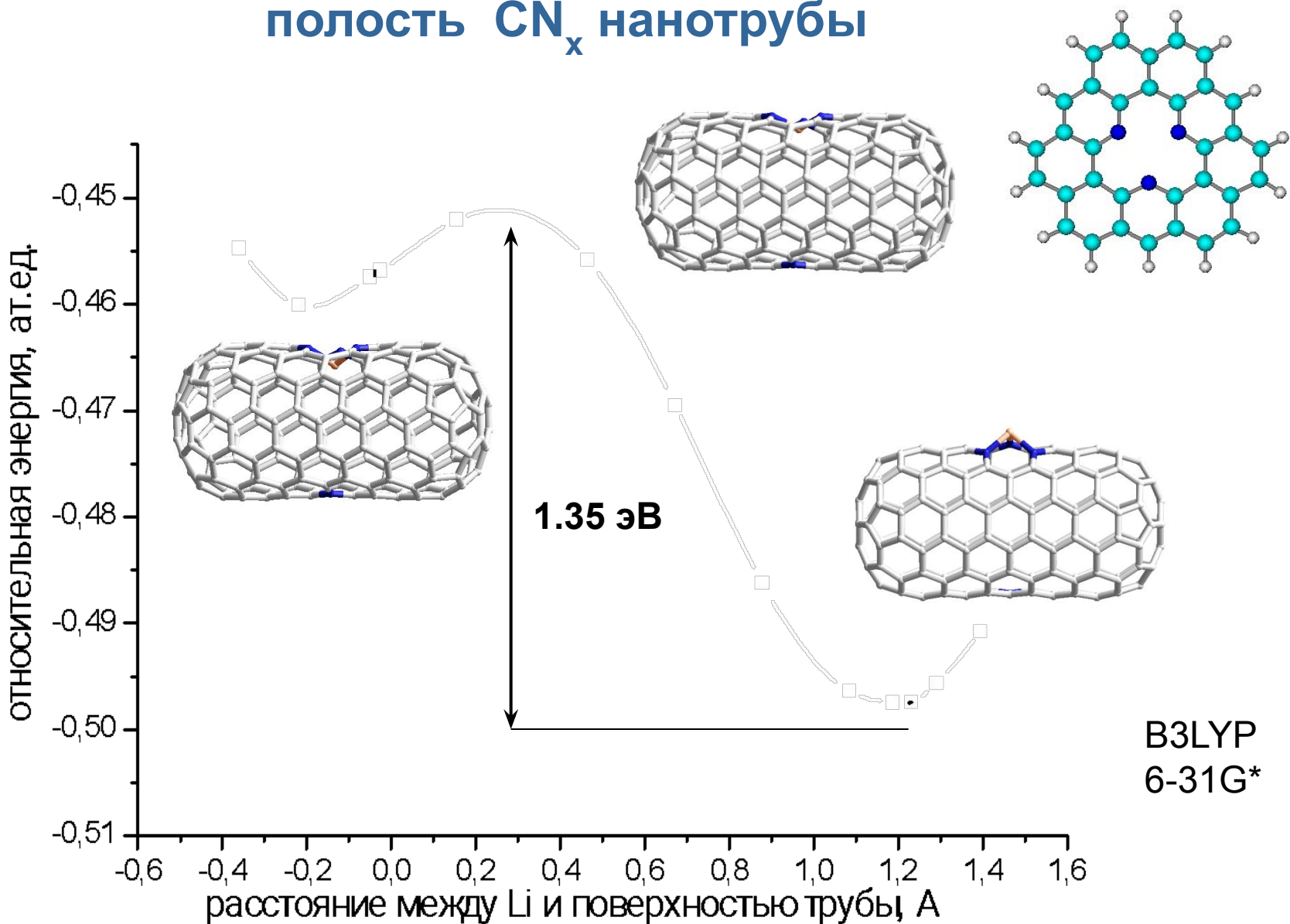


# Влияние азота на электрохимические характеристики нанотруб



**Катион Li взаимодействует с «пиридиноподобным» азотом**

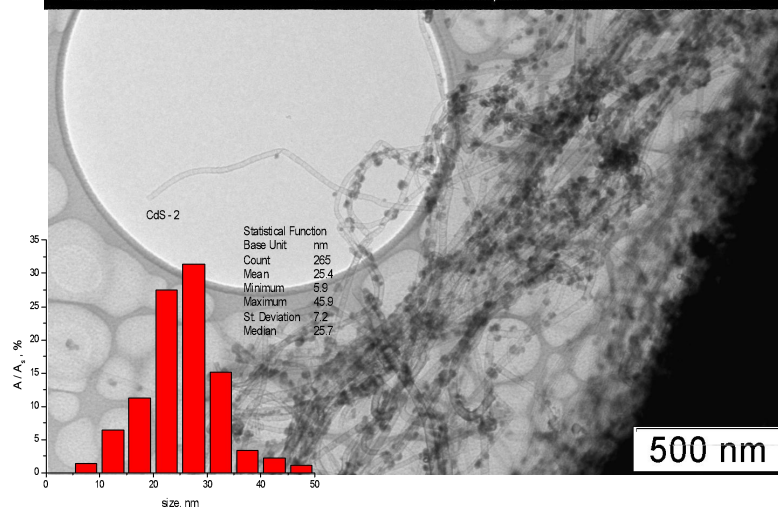
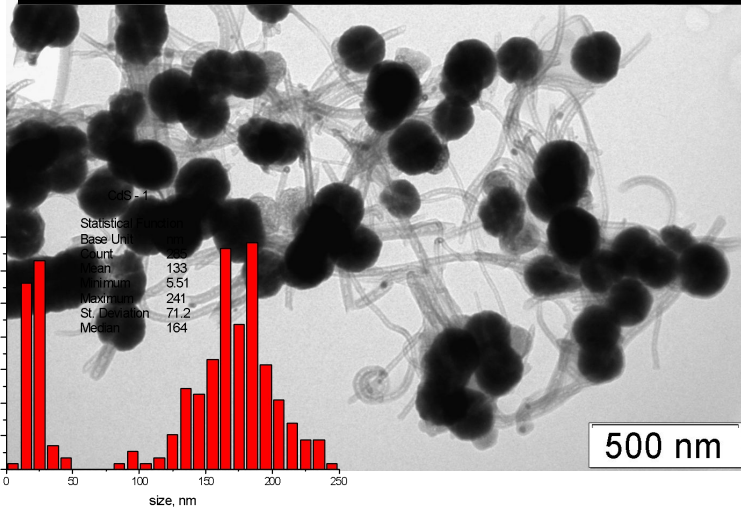
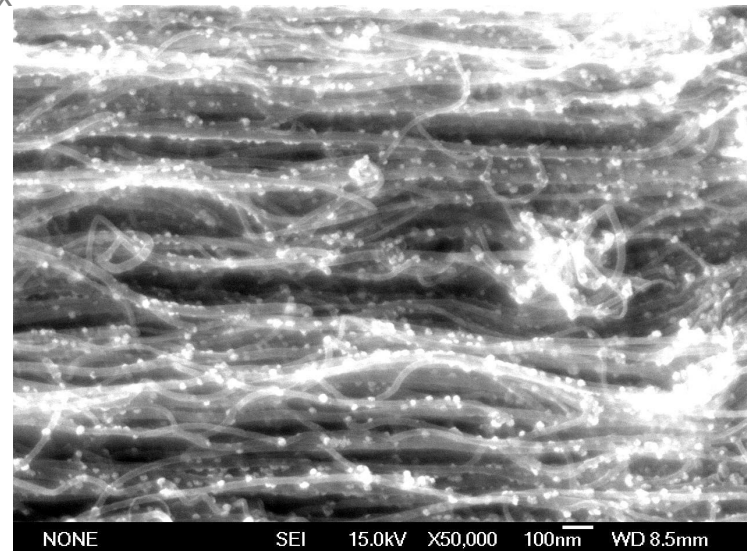
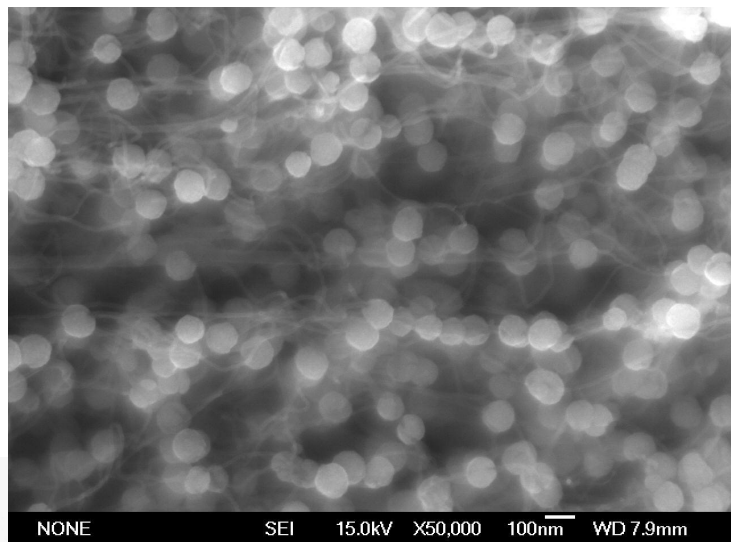
# Оценка барьера проникновения $\text{Li}^+$ во внутреннюю полость $\text{CN}_x$ нанотрубы



# Гибридные структуры УНТ/CdS

CNT

CN<sub>x</sub> - CNT





# Заключение

- Показано, в  $CN_x$  нанотрубках, полученных термолиза азотсодержащих соединений в присутствии катализатора, содержится три химически различных формы азота: «графитовый», «пиридиновый» и молекулярный.
- Обнаружено, что встраивание «графитового» азота в стенки углеродных нанотрубок имеет энергетическую предпочтительность перед другими формами азота.
- Молекулярный азот образуется в результате достижения ограничения по встраиванию азота в стенки нанотрубок, и большая часть  $N_2$  молекул встраивается между внутренними цилиндрическими слоями нанотрубок.
- Улучшение автоэмиссионных свойств  $CN_x$  нанотрубок по сравнению с углеродными аналогами связано с наличием «графитового» азота.
- Показано, что вакансия, на границах которой находятся атомы азота («пиридиновый» азот), может являться центром сорбции ионов лития нанотрубкой.

**Азотсодержащие УНТ имеют специфическую структуру и особые электронные и физико-химические свойства**

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**