

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

О взрыве углеродной нанотрубки при фотовспышкеН. Н. Сысоев¹, А. И. Осипов¹, А. В. Уваров^{1,a}, О. А. Косичкин²¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН.

Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 32а.

E-mail: ^auvarov@phys.msu.ru

Статья поступила 09.04.2011, подписана в печать 05.05.2011

Предложен механизм взрыва углеродной нанотрубки (УНТ) при фотовспышке. На первой стадии (во время фотовспышки) происходит окисление ультрадисперсных примесей металлов в УНТ. На второй стадии происходит разогрев УНТ за счет химических реакций, начинающихся после фотовспышки и происходящих на краях УНТ и вблизи атомов примесей. Заключительная стадия состоит в возникновении и мгновенном распространении волны горения, инициируемой очагами горения в отдельных сегментах. Дано качественное описание процессов на каждой стадии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, фотовспышка, взрыв, фотоакустический эффект.

УДК: 536.46. PACS: 65.80.+n.

Введение

В работе [1] описан эксперимент, в котором регистрировался взрыв одностеночной углеродной нанотрубки (УНТ) при фотовспышке длительностью 50 мкс и мощностью 100 мВт/см². Диаметр и длина УНТ не измерялись. Взрыв наблюдался спустя 1.2 мс после вспышки и происходил в воздухе, т.е. в присутствии кислорода. В атмосфере Ar и He взрыв не наблюдался. Сама УНТ находилась в образце «пушистого», по терминологии авторов, углерода, плотность которого 0.2 г/см³, а линейные размеры ~1 см. Продуктами взрыва являлись CO, CO₂, окисленные атомы примесей Ni-Y или Fe, которые применялись как катализаторы при получении УНТ, и следы разупорядоченных углеродных материалов.

Детальный механизм процесса взрыва УНТ не изучен, хотя сам эффект может найти разнообразные и совершенно неожиданные практические применения. Работа [1] инициировала целую серию экспериментальных исследований взрыва УНТ в различных условиях [2–4].

При обсуждении эффекта в [5] было высказано два предположения о его природе.

1. Нагрев кислорода как внутри, так и снаружи нанотрубки приводит к возникновению ударной волны, которая нагревает трубку и та мгновенно сгорает.

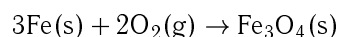
2. Горение ультрадисперсного металла в УНТ (остатки катализатора, использованного в процессе синтеза УНТ).

Цель настоящей работы — дать качественное описание этого явления на основе простейшей модели, опирающееся на второе предположение, высказанное в [5].

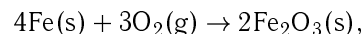
1. Механизм взрыва

Возможный механизм взрыва УНТ таков. На первой стадии (во время фотовспышки) происходит окисление

атомов примесей, инициирующее реакции окисления и сегментации УНТ. В [1] отмечается появление светящихся красных и желтых точек сразу после вспышки, которые могут возникать, например, вследствие реакции окисления



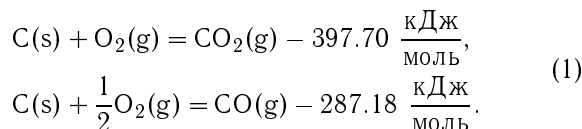
или



предложенной в [6] для объяснения сегментации УНТ при фотовспышке (индексы (s) и (g) обозначают твердое и газообразное состояния соответственно). Взрыв не наблюдался для многостеночных УНТ и для отдельной пушистой углеродной сажи [1].

Процесс окисления атомов сопровождается выделением энергии и повышением температуры УНТ до значения T_1 (температура в эксперименте не измерялась).

Следующая стадия процесса состоит в разогревании УНТ за счет химических реакций, начинающихся после фотовспышки и происходящих на краях УНТ и вблизи атомов примесей [6, 7]



В соответствии с химической номенклатурой знак минус означает выделение энергии [7].

Эта стадия, по оценкам [1], длится 1.2 мс и заканчивается взрывом. Взрыв, по-видимому, происходит в результате возникновения очагов горения в отдельных сегментах, инициирующих волну горения. Если принять для оценки, что скорость волны горения порядка 10 см/с, то время распространения пламени вдоль фрагмента УНТ длиной 50 нм составляет мкс, т.е. взрыв происходит практически мгновенно, вызывая акустический эффект [1].

Стадию разогрева можно описать, воспользовавшись простым уравнением баланса энергии

$$c_p N_c \frac{dT}{dt} = k \bar{N}_c Q - \alpha (T - T_0) S. \quad (2)$$

Первый член в правой части (2) описывает разогрев УНТ за счет химических реакций, второй член — охлаждение УНТ вследствие теплообмена с окружающей средой. Теплопроводность УНТ достаточно высока, поэтому можно говорить о равномерном прогреве УНТ до мгновенной температуры T . В уравнении (2) c_p — теплоемкость УНТ на один атом С, N_c — число атомов С в рассматриваемом фрагменте УНТ, \bar{N}_c — число атомов С, непосредственно участвующих в реакции ($\bar{N}_c \ll N_c$), Q — тепловой эффект реакции на один атом С, T_0 — температура окружающей среды, k — константа скорости химической реакции, α — коэффициент теплопередачи, S — площадь поверхности УНТ.

Уравнение (2) необходимо дополнить уравнением, описывающим изменение числа атомов \bar{N}_c , вступающих в реакцию:

$$\frac{d\bar{N}_c}{dt} = k \bar{N}_c. \quad (3)$$

Если решение (3) при постоянном k

$$\bar{N}_c = \bar{N}_c^0 \exp(kt) \quad (4)$$

подставить в (2), то получается уравнение

$$\frac{dT}{dt} = \beta \exp(kt) - \gamma (T - T_0), \quad (5)$$

где

$$\beta = \frac{kQ}{c_p N_c} \bar{N}_c^0, \quad \gamma = \frac{\alpha S}{c_p N_c}.$$

Решение (5) при постоянных β , k и γ имеет вид

$$T - T_0 = (T_1 - T_0) \exp(-\gamma t) + \frac{\beta}{k + \gamma} (\exp(kt) - \exp(-\gamma t)). \quad (6)$$

Коэффициенты β , k и γ , вообще говоря, зависят от температуры, но эта зависимость является слабой. Например, по оценкам [8], константа скорости второй реакции в (1) равна

$$K = 5.80 \cdot 10^{13} \exp(-290/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (7)$$

где T — температура в градусах Кельвина. В интересующем нас диапазоне температур $T \cong 1000$ К экспонента в (7) оказывается порядка единицы.

Экспериментальных данных о коэффициентах β , k и γ в настоящее время нет, поэтому оценим значения этих параметров на основе модельных представлений.

Предположим, что после фотовспышки УНТ распадается на n слабосвязанных фрагментов средней длины l . Коэффициенты в (5) не зависят от n и l ($S/N_c = \text{const}$, где S — площадь поверхности фрагмента УНТ), поэтому можно рассмотреть один фрагмент УНТ. В уравнении (5) $S/N_c = \text{const}$, поскольку $N_c = S/(\pi r_c^2)$, где r_c — радиус сферы, занимаемой атомом С и равный 0.71 \AA , как в графите. Незвестной величиной в (6), подлежащей определению из эксперимента, является \bar{N}_c^0/N_c .

Предположим, что лимитирующей стадией процесса окисления УНТ является доставка молекул кислорода за счет диффузии через образец. В этом случае $k \bar{N}_c = PD \frac{\partial n_{O_2}}{\partial L} S^*$, где P — вероятность хи-

мической реакции при столкновении $C-O_2$, равная сечению реакции, отнесенному к сечению упругого столкновения σ_{el} ; D — коэффициент диффузии, $n_{O_2} = 5.36 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — плотность числа молекул O_2 в воздухе; $S^* = S \bar{N}_c/N_c$ — площадь поверхности, занятая реагирующими атомами С; $L = 1 \text{ см}$ — размер образца, в котором находится УНТ. Коэффициент D диффузии через образец неизвестен. В качестве оценочного значения можно выбрать коэффициент самодиффузии кислорода $D = 2.17 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 10^3 \text{ К}$. При этих предположениях $k = 1.83 \cdot 10^3 P \text{ с}^{-1}$.

Вероятность P можно оценить из (7), если использовать соотношение $K \bar{n}_{O_2} \approx n_{O_2} \sigma_{el} \bar{v} P$, где $\bar{n}_{O_2} = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$ — плотность числа молей O_2 , $\sigma_{el} = 1.18 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\bar{v} = 4.25 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{с}$ — средняя скорость молекул кислорода. Отсюда следует, что $P = 0.75$, а $k = 1.37 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

К моменту взрыва ($t = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $kt = 1.6$) величина $\bar{N}_c = \bar{N}_c^0 \exp(1.6)$, т.е. от конца фотовспышки до начала взрыва \bar{N}_c увеличивается примерно в 5 раз.

Оценим коэффициент $\beta = k \frac{\bar{N}_c^0}{N_c} \frac{Q}{c_p}$. Тепловой эффект при сгорании графита $Q = 395 \text{ кДж}/\text{моль} = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}/\text{частица}$ [8]. Такая же величина соответствует первой реакции из (1). Величина $Q/c_p = 4.8 \cdot 10^4 \text{ К}$ ($c_p \sim k_B$, k_B — постоянная Больцмана). Таким образом, $\beta = \frac{\bar{N}_c^0}{N_c} \cdot 6.6 \cdot 10^7 \text{ град}/\text{с}$.

Оценим коэффициент γ . Процесс охлаждения УНТ идет по двум механизмам: за счет теплообмена с окружающей средой и за счет излучения. Радиационное охлаждение зависит только от температуры УНТ, а эксперимент [1] указывает на зависимость эффекта от состава окружающей среды. Оценка механизма теплообмена дает величину $\gamma = \frac{\alpha S}{c_p N_c} \approx 7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, $T = 10^3 \text{ К}$. Величина коэффициента теплоотдачи воздух — твердая поверхность $\alpha = 5.6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Оценка радиационного охлаждения приводит примерно к такой же величине γ , если считать, что УНТ близко к абсолютно черному телу и использовать закон Стефана-Больцмана.

Полученное значение γ позволяет упростить решение (6) к моменту времени $t = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ ($\gamma t \gg 1$) и записать его в виде

$$T - T_0 = \frac{\beta}{k + \gamma} \exp(kt). \quad (8)$$

Если принять, что $T - T_0 \cong 700 \text{ К}$, то из (8) следует, что $\frac{\bar{N}_c^0}{N_c} = 2 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом, процесс взрыва в рамках приведенной модели происходит следующим образом. После окончания вспышки ($t = 50 \text{ мкс}$) число прореагировавших атомов углерода составляет проценты (2%) от полного числа атомов УНТ. К моменту окончания стадии разогрева ($t = 1.2 \text{ мс}$) прореагировало уже порядка 10% атомов. Выделившейся энергии достаточно для воспламенения УНТ.

При оценке отношения \bar{N}_c^0/N_c выбиралось значение Q , которое не учитывало другие потери энергии, идущие, например, на деформацию УНТ, разрыв связей в УНТ и др. Поскольку \bar{N}_c^0/N_c обратно пропорционально Q^* , то, к примеру, уменьшение Q^* на одну треть, увеличивает \bar{N}_c^0/N_c в полтора раза, т.е. не меняет порядок величины этого отношения.

Заклучение

Таким образом, качественное описание механизма взрыва при фотовспышке, основанное на предположении об определяющей роли горения ультрадисперсных примесей металла в УНТ на начальной стадии процесса, приводит к разумным результатам. Явление взрыва при световой вспышке, так называемый фотоакустический эффект, встречается в разных системах: в твердых телах [9], в жидкостях [10], пористых материалах [11, 12] и т. д.

Проведенные оценки выясняют роль различных стадий в процессе взрыва, что поможет управлять этим эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-08-00961а).

Список литературы

1. *Ajayan P.M., Nerrones M., Guardia A.* et al. // *Science*. 2002. **296**. P. 705.

2. *Bockrath B., Johnson J.K., Sholl D.S.* et al. // *Science*. 2002. **297**. P. 192.
3. *Tseng S.H., Tai N.H., Hsu W.K.* et al. // *Carbon*. 2007. **45**. P. 958.
4. *Malec Ch.D., Voelcker N.H., Shapter J.G.* et al. // *Materials Lett*. 2010. **64**. P. 2517.
5. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М., 2006.
6. *Lien Der-Hsien, Kuo Hsin-Fu, Hsu Wen-Kuang* // *Appl. Phys. Lett*. 2006. **88**. P. 093113.
7. *Химический энциклопедический словарь*. М., 1983.
8. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. М., 1988.
9. *Rosencwaig A., Gersho A.* // *J. Appl. Phys*. 1976. **47**, N 1. P. 64.
10. *McDonald F.A., Wetsel Jr.G.C.* // *J. Appl. Phys*. 1978. **49**, N 4. P. 2313.
11. *McGovern S.J., Royce B.S.H., Benziger J.B.* // *J. Appl. Phys*. 1985. **57**, N 5. P. 1710.
12. *Kovalev D., Timoshenko V.Yu, Kunzer N.* et al. // *Phys. Rev. Lett*. 2001. **87**, N 6. P.068301-1.

Flash-ignition of carbon nanotube

N. N. Sysoev¹, A. I. Osipov¹, A. V. Uvarov^{1,a}, O. A. Kosichkin²

¹*Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

²*Institute of Microelectronics Nanotechnologies, Russian Academy of Sciences, Moscow 119191, Russia.*

E-mail: ^auvarov@phys.msu.ru.

The mechanism of flash-ignition carbon nanotube (CNT) is offered. At the first stage (during flashlight) there is an oxidation of ultradisperse impurity of metals in CNT. At the second stage there is heating by chemical reactions. The final stage is the initiation of combustion wave. The qualitative descriptions of processes at each stage are given.

Keywords: carbon nanotube, flash, explosion, photoacoustic effect.

PACS: 65.80.+n.

Received 9 April 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2011).

Сведения об авторах

1. Сысоев Николай Николаевич — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-10-97, e-mail: sysoev@phys.msu.ru.
2. Осипов Алексей Иосифович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-26-94, e-mail: osipov@phys.msu.ru.
3. Уваров Александр Викторович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-26-94, e-mail: uvarov@phys.msu.ru.
4. Косичкин Олег Алексеевич — канд. техн. наук, зам. директора ИНМЭ РАН; тел.: (295) 938-19-04, e-mail: olkos55@yandex.ru.

Поправка

к статье А. В. Орешинной, Б. В. Сомова «О механизмах переноса тепла в солнечных вспышках.
2. Учет релаксации теплового потока» (2011. № 3. С. 84)

В выпуске № 3 на сс. 86, 87 по ошибке напечатаны одинаковые рисунки 1 и 2. Приводим верные рисунки.

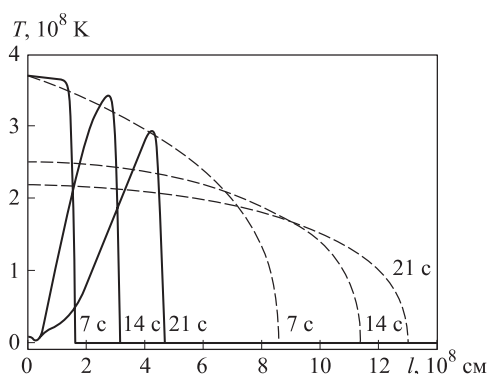


Рис. 1

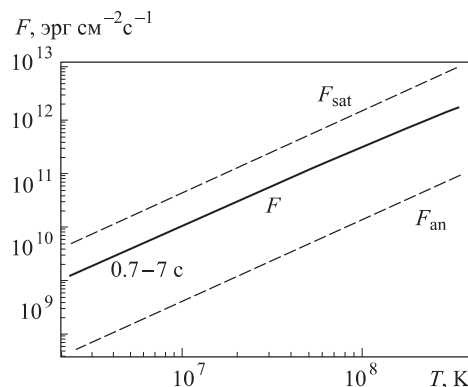


Рис. 2

Статья в исправленном виде размещена в электронной библиотеке по адресу <http://elibrary.ru/item.asp?id=16523259>.