

ВЛИЯНИЕ НАНОТРУБОК НА НАНОДИФФУЗИЮ АТОМОВ ВОДОРОДА И ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА

Михайлов А.И. *, Кузина С.И., Рябенко А. Г., Разумов В.Ф.

Институт проблем химической физики РАН
проспект акад. Семенова 1, Черноголовка, Московская обл, 142432, Россия
* Факс (096)515 54 20, E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Исследование влияния углеродных нанотрубок (НТ) на структурную организацию матрицы и процессы электронного транспорта весьма актуальны [1]. В настоящей работе изучено влияние НТ на процессы низкотемпературного (77K) радиолитического, инжекции и транспорта электронов, их стабилизации и акцептирования протонами с образованием атомов $H^\bullet$ при облучении стеклообразных матриц серной кислоты (H_2SO_4 98% + H_2O 2% масс.). Исследовано также влияние индивидуализированных ультразвуком НТ на процессы нанодиффузии $H^\bullet$ при их гибели. За кинетикой накопления парамагнитных центров при радиолитическом и процессом их гибели (при разогреве радиолитизированных образцов) следили методом ЭПР.

Основной механизм радиолитического сильных минеральных кислот при низких температурах заключается в отрыве электрона от аниона кислотного остатка, инжектирование и транспорт его в окружающую матрицу, замедление (в т.ч. с последующими актами неупругого рассеяния и/или повторной ионизации), термолитическая и захват протоном с образованием атома $H^\bullet$. На рис.1а приведен спектр ЭПР радиолитизированных образцов H_2SO_4 и H_2SO_4 +НТ. Характерный дублет с расщеплением 50,5 мТ принадлежит спектру ЭПР атома $H^\bullet$. Средняя часть спектра обусловлена парамагнитными центрами $R_S^\bullet$, образующимися при радиолитическом анионов кислотных остатков. Спектры ЭПР атомов $H^\bullet$ и «тяжелых» частиц $R_S^\bullet$ идентичны для чистой H_2SO_4 и для системы H_2SO_4 +НТ, и прямого «химического» взаимодействия $H^\bullet$ + НТ не обнаружено. Однако присутствие нанотрубок практически в ~2 раза увеличивает скорость накопления как $H^\bullet$, так и $R_S^\bullet$, так что радиационный выход $G_H(H_2SO_4) \approx 0.035$, $G_H(H_2SO_4+НТ) \approx 0.07$; $G_{R_S}(H_2SO_4) \approx 1.1$, $G_{R_S}(H_2SO_4+НТ) \approx 2.3$ 1/100 эВ, соответственно. Увеличение радиационного выхода G_H и G_{R_S} в присутствии НТ свидетельствует об их влиянии на процессы радиолитического, передачи энергии и транспорта заряда в матрице H_2SO_4 +НТ. Учитывая величину концентрации НТ $C_{НТ} \approx 0,16\% - 0,36\%$ (масс.), можно заключить,

что такое влияние НТ распространяется по крайней мере на расстояние, сравнимое с расстоянием между нанотрубками и составляет 100-300 нм.

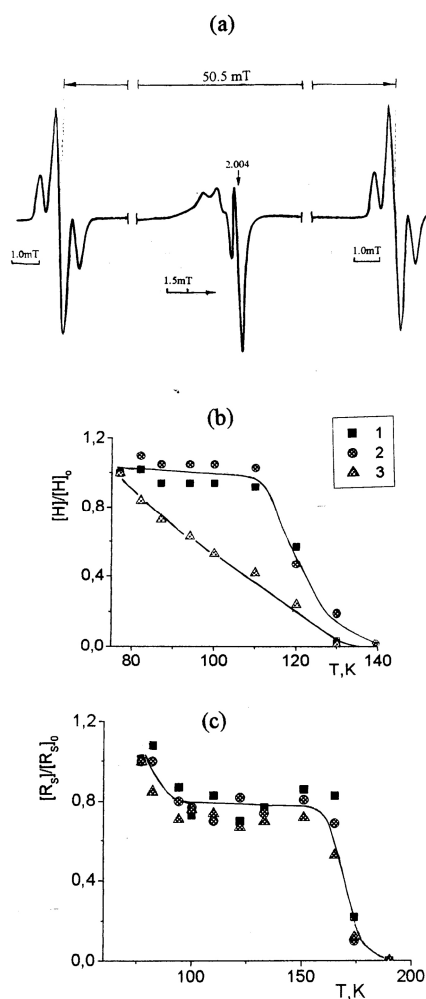


Рис.1. Спектр ЭПР γ -облученного (при 77K) 0,16% раствора нанотрубок в серной кислоте (а); зависимость от температуры концентрации атомарного водорода (б) и радикалов R_S (с) при нагреве радиолитизированных растворов НТ в H_2SO_4 в концентрации 0.38 (1), 0.16% (2) и чистой кислоты H_2SO_4 (3).

Обычно введение высоко сопряженных добавок «защищает» матрицу при радиолитическом, и радиационно-химические выходы продуктов матрицы (и выход радикалов) уменьшаются.

Наблюдаемое одновременное увеличение G_H и G_{R_S} связано, по-видимому, с дополнительной инъекцией «быстрых» электронов из НТ при радиолизе, причем вероятность стабилизации атомов $H^\bullet$ сохраняется и составляет $G_H / G_{R_S} \approx 0,032$.

В процессах рекомбинации и гибели активных радикалов лимитирует стадия их нанодиффузионного сближения. При этом, если «громоздкие» молекулярные частицы (такие как $R_S^\bullet$) перемещаются по вакансионному механизму, то для «маленького» $H^\bullet$ -атома доступен междоузельный механизм диффузии [2]. На рис.1 b и c представлены кривые термической гибели $H^\bullet$ и $R_S^\bullet$ при постадийном разогреве γ -облученных образцов. Как видно, вид кривых гибели $R_S^\bullet$ не зависит от присутствия НТ, и эффективная рекомбинация наблюдается вблизи температуры расстекловывания матрицы $T_g \approx 175K$. Гибель $H^\bullet$ происходит при более низких температурах (что согласуется с междоузельным механизмом диффузии $H^\bullet$), и присутствие НТ резко сужает интервал эффективной рекомбинации. Широкий температурный интервал гибели H в чистой кислоте отражает кинетическую неоднородность процесса, обусловленную дисперсией активационных барьеров и глубин ловушек [3]. Таким образом, присутствие НТ влияет, в основном, на междоузельные нанодиффузионные процессы, уменьшая их кинетическую неоднородность и,

соответственно, улучшая физическую однородность окружающей нанотрубку твердой застеклованной матрицы. Возможно, присутствие нанотрубки в значительной степени снимает механические напряжения «закалки». Это может оказаться весьма важным при создании различных композиционных материалов. При этом, как и в случае электронного транспорта при радиолизе, влияние НТ обладает значительным дальнодействием, распространяющемся на 100 – 300нм и более. Заметим, что в [1] также обнаружены дальнодействующие «организационные» эффекты влияния нанотрубок на процессы кристаллизации безводной серной кислоты (H_2SO_4 100% + SO_3 2%).

Литература

1. Wei Zhou, Paul A. Heiney, Hua Fan, Richard E. Smalley and John E. Fischer. // J. Am. Chem. Soc. 2005. 127. P.1640.
2. Atkins and M.C.R. Symons. Elsevier Publ. П. Эткинс, М. Саймонс. Спектры ЭПР неорганических радикалов. Изд. «Мир», Москва, 1970 (Russian translation of "The Structure of Inorganic Radicals" by P.W. Comp. Amsterdam-London-New York. 1967).
3. Mikhailov A.I., Kuzina S.I. // Europ. Polym.J., 1990, v.26, No 1, p.105.