

УДК 538.953

ТЕПЛОВЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ АГРЕГАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ

©2014 Л. А. Битюцкая¹, Д. А. Жукалин¹, А. В. Тучин¹, А. А. Фролов², В. А. Буслов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Научно-исследовательский институт электронной техники, ул. Старых Большевиков, 5, 394033 Воронеж, Россия

e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2014 г.

Аннотация. При исследовании нелинейных тепловых динамических процессов при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей капле их водных коллоидных взвесей впервые наблюдалось явление образования тепловых автоволновых пространственно-временных структур. По своим отличительным признакам (неравновесность, нелинейность, спонтанность, открытость) автоволновой процесс агрегации нанотрубок относится к диссипативным структурам с нарастающей амплитудой колебаний температуры. В результате агрегации образуются самоподобные фрактальные структуры.

Ключевые слова: агрегация, углеродные нанотрубки, тепловые автоволны, диссипативная структура, высыхающая капля.

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация — один из важнейших процессов, который необходимо учитывать при формировании наноструктур композитных и гибридных материалов [1, 2]. Локальные взаимодействия наноконпонентов в активной среде при контролируемых начальных условиях открывают новые возможности формирования иерархически-связанных структур [3]. Как правило объектом исследования, становится конечная самоорганизованная структура, а не сам процесс. Изучение взаимосвязи процесса формирования и свойств самоорганизованной структуры является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

При формировании композитных и гибридных материалов часто используются углеродные нанотрубки (УНТ). Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным квантоворазмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [4]. Успехи в технологии получения углеродных нанотрубок с контролируемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ — получению наноконкомпозитов с заданными

свойствами [5]. Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможность реализации новых механизмов локального взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных свойств УНТ и расширением функциональных свойств второго наноконпонента [6]. При изучении взаимодействия наночастиц, как правило, пользуются адаптированными классическими теориями, которые не раскрывают в полной мере всю специфику наномасштаба.

Нобелевским лауреатом Ильей Пригожиным для спонтанно образующихся динамически-упорядоченных состояний в открытых системах при неравновесных условиях введено понятие «диссипативные структуры» (ДС) [7]. Универсальным типом ДС является «автоволновой процесс» (АВП), характерный для физических, химических, биологических и медицинских систем [8]. Идеи Пригожина нашли свое продолжение в работах С. П. Курдюмова, посвященных явлению тепловых диссипативных структур при горении, развивающихся в режиме с обострением [9]. Значимость ДС существенно возрастает с развитием нанотехнологий. Полнота описания процесса самоорганизации при получении наноструктур заключается в необходимости согласованной характеристики целево-

го твердофазного продукта и нелинейного процесса (ДС) его порождающего.

При определенных начальных условиях АВП ДС возникают в открытых проточных и закрытых реакторах с набором пространственно распределенных параметров [10]. В качестве модельного реактора с распределенной активной средой в последнее время используется высыхающая капля [11, 12]. Учитывая динамические условия высыхающей капли, капиллярные течения, нарастающую концентрацию компонентов, «капельный реактор» представляет большой интерес при самосборке и самоорганизации наночастиц. В работе [11] обнаружен нелинейный отклик изменения температурного поля при высыхании капель воды и водных солевых растворов. В настоящей работе исследованы нелинейные тепловые процессы, возникающие при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей капле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных компонентов активной среды использовались короткие углеродные нанотрубки и дистиллированная вода. Коллоидная водная взвесь УНТ предварительно диспергирова-

лась ультразвуком 15 минут при 60 Вт. Морфология исходных углеродных нанотрубок контролировалась на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 120. УНТ представляли собой массив коротких, в основном закрытых трубок длиной от 50 до 500 нм, со средним диаметром от 20 до 40 нм с различной степенью дефектности (рис. 1а). Поверхностное натяжение в коллоидных взвешах УНТ контролировалось методом висящей капли на приборе DataPhysics OCA 15EC. Обнаружена чувствительность величины поверхностного натяжения σ для нанотрубок различных длин. Для коротких трубок (~ 0.5 мкм) $\sigma = 71.91$ мН/м, для длинных трубок (~ 3 мкм) $\sigma = 72.36$ мН/м.

Ранее в наших работах [13—15] было показано увеличение реакционной способности коротких закрытых нанотрубок по сравнению с длинными. Это объясняется наличием активного центра, имеющего электрическую природу. На границе шапка/остов УНТ происходит перераспределение электронной плотности, и как следствие, образование двойного электрического слоя шириной ≈ 3.7 Å и короткодействующего сильного электрического поля $\sim 10^8$ В/м. Таким образом, короткие УНТ способствуют созданию электроактивной гидродинамической среды.

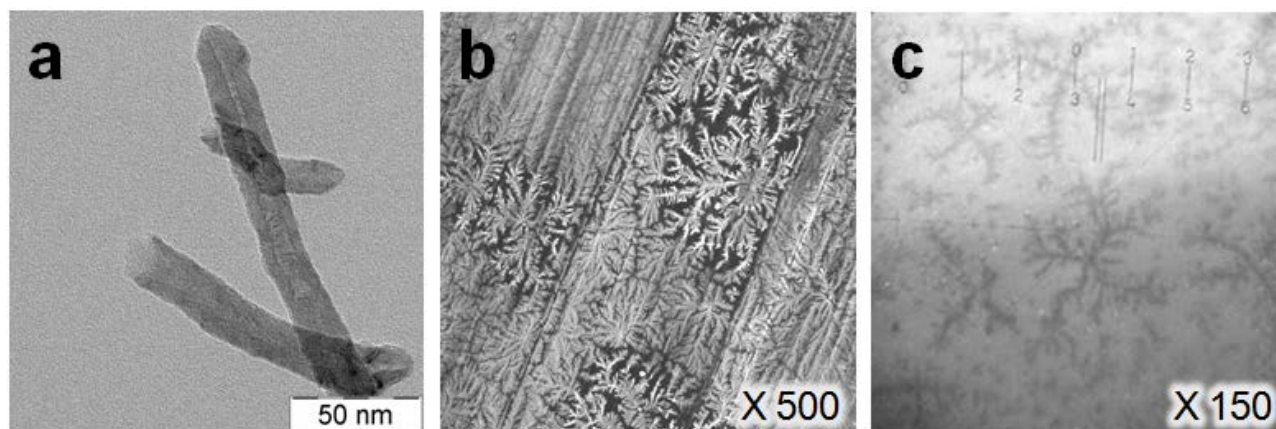


Рис. 1. (а) — ПЭМ исходных трубок, (б) — РЭМ, (с) — оптическая микроскопия фрактально агрегированных УНТ

Капля коллоидной взвеси углеродных нанотрубок наносилась на чистую гидрофильную подложку монокристаллического кремния и алюминиевую фольгу с последующим естественным испарением диспергирующей среды — воды. Средний объем капли до 5—10 мкл, диаметр капли на подложке — 3—5 мм, средняя высота — 1 мм. Все исследования проводились при нормальных условиях: давление 760 мм рт. ст., температура 300 К, влажность 65 %.

Процесс агрегации *in situ* при испарении водных взвесей УНТ контролировался оптическим микроскопом NU-2E с цифровой регистрацией; кинетика теплофизических процессов в ИК-диапазоне — тепловизором ThermaCAM SC 3000 с температурной чувствительностью 20 мК.

При визуальном наблюдении агрегации коротких углеродных нанотрубок в высыхающей капле выявлены характерные этапы процесса. Первоначально происходит испарение свободной воды

(индукционный этап). В режиме плоской капли на этапе самоорганизации наблюдается усиление гидродинамических турбулентных потоков и агрегация. Агрегация фрактальных кластеров имеет колебательный характер по типу коагуляция-разрушение. На последнем этапе самоорганизации происходит спонтанная агрегация и образование конечной структуры. Спонтанно сформированная (~ 1 с) конечная структура агрегатов УНТ контролировалась растровой электронной JEOL JSM-6390LV и оптической микроскопиями (рис. 1b, 1c). На макро, микро и наномасштабах наблюдается иерархическое самоподобие.

При теплофизических исследованиях агрегации УНТ наблюдаются три этапа формирования структур: индукционный, самоорганизации и релаксации системы к равновесным условиям. На первом этапе при испарении в течение ~ 25 минут, на границе капля-подложка, происходит перераспределение тепла. Температура поверхности капли близка к температуре окружающей среды, а крем-

ниевая подложка, выполняющая роль теплоотвода, вблизи трехфазной границы раздела охлаждается на ~ 5 К. На втором — обнаружены спонтанные быстропротекающие (~ 10 с), распределенные во времени и пространстве, температурные волны с нарастанием амплитуды от 0.2 до 0.9 К (рис. 2b). Этим волнам на тепловом портрете поверхности капли соответствуют гидродинамические периодические структуры (рис. 2a). Каждому моменту времени соответствует свой тепловой паттерн, а индикатором процесса возбуждения служит динамически меняющийся градиент температур. Этап самоорганизации завершается спонтанной агрегацией. На третьем этапе происходит релаксация к равновесному состоянию в течение ~ 30 минут.

По сумме отличительных признаков: неравномерность, нелинейность, спонтанность, открытость — явление возникновения локализованных тепловых АВП в высыхающей капле водной коллоидной взвеси коротких УНТ на плоской гидрофильной подложке относится к тепловым ДС.

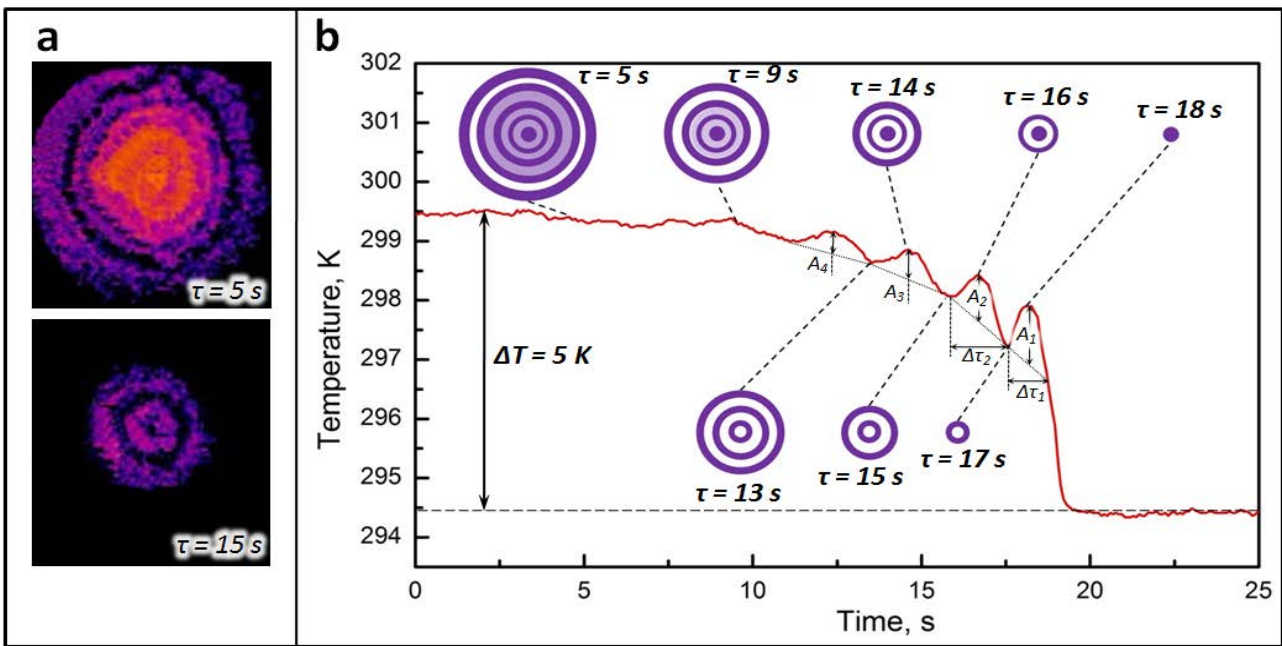


Рис. 2. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ. Тепловой портрет капли (a) и автоволновые колебания температуры (b)

Контрольные эксперименты для высыхающей капли дистиллированной воды также выявили гидродинамическую неустойчивость с температурной нестабильностью. При этом диссипативные процессы превалируют над процессами локализации, наблюдается уменьшение площади под кривыми совмещенных тепловых волн с незначительным изменением амплитуды (рис. 3a).

Для коллоидных водных взвесей УНТ тепловое поле представляет сложное пространственно-временное распределение, характерное для АВП с накачкой (рис. 3b). Происходит нарастание амплитуды и площади под кривыми совмещенных тепловых волн. Это свидетельствует о наличии тепловой обратной связи и высокой способности к самоорганизации системы. Аналогичные результаты полу-

чены в лазерной термохимии [16]. Однако подобные явления в высыхающей капле определяются и регулируются не только диффузией и теплопере-

дачей, но и гидродинамическими потоками, конвекцией, испарением, изменением концентрации наноконпонента и поверхностного натяжения.

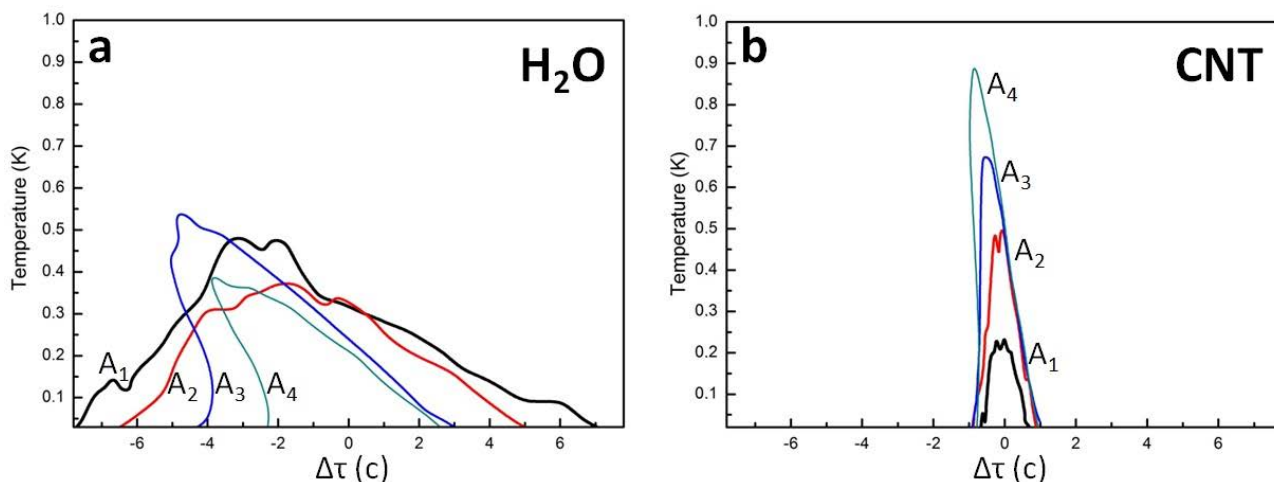


Рис. 3. Совмещение распределенных тепловых волн для экспериментально полученных кривых АВП ДС при испарении воды (а) и коллоидной взвеси УНТ (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении динамики высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ в дистиллированной воде при комнатной температуре обнаружены пространственно-временные тепловые структуры, имеющие характер АВП с нарастающей амплитудой. Тепловые АВП являются термодинамической характеристикой процесса самоорганизации, и могут быть использованы для диагностики при получении функциональных материалов различного назначения. Каплю можно рассматривать как гидродинамический реактор, в котором энергия взаимодействия компонентов приводят к образованию локализованных ДС. Наличие взаимодействия в системе приводит к конкуренции гидродинамических тепловых потоков, порождаемых испарением капли, с одной стороны, и взаимодействием УНТ — с другой.

Авторы статьи благодарят компанию *Data Physics Instruments GmbH* в лице Марины Лангер за помощь в экспериментах по определению поверхностного натяжения и центр коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (ЦКПНО ВГУ) за проведение просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках 7 рамочной программы ЕС Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260) и поддержана

федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (госконтракт 14.574.21.0112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2014, т. 72, № 8, с. 731—763.
2. Кушнир С. Е., Казин П. Е., Трусов Л. А., Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 6, с. 739—760.
3. Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. И., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. // *Российские нанотехнологии*, 2013, № 3—4, с. 5—23.
4. Дьячков П. Н. *Электронные свойства и применение нанотрубок*. Москва, Бином. Лаборатория знаний, 2011, 488 с.
5. Shokrieh M. M., Rafiee R. // *Mechanics of Composite Materials*, 2010, vol. 46, № 2, pp. 155—172.
6. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. // *NanoLett*, 2006, vol. 6, № 5, pp. 1007—1012.
7. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных процессах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации*. Москва, Мир, 1977. 512 с.
8. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. *Автоволновые процессы*. Москва, Наука, 1987. 240 с.
9. Куркина Е. С., Курдюмов С. П. // *Доклады академии наук*, 2004, т. 395, № 6, с. 743—748.

10. Вервейко Д. В., Вересокин А. Ю. // *Ученые записки. Электронный журнал Курского государственного университета*, 2009, № 3, с. 6—13.
11. Яхно Т. А., Казаков В. В., Санина О. А., Санин А. Г., Яхно В. Г. // *ЖТФ*, 2010, т. 80, № 7, с. 17—23.
12. Su B., Wang S., Song Y., Jiang L. // *Nano Research*, 2011, vol. 4, № 3, pp. 266—273.
13. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1. pp. 79—81.
14. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г., Яценко А. А., Битюцкая Л. А., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 1, с. 23—26.
15. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. 2014, № 3, с. 5—19.
16. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // *УФН*, 1982, т. 138, № 1, с. 45—94.

THERMAL DISSIPATIVE STRUCTURES IN THE CASE OF CARBON NANOTUBES AGGREGATION IN DRYING DROPS

©2014 L. A. Bityutskaya¹, D. A. Zhukalin¹, A. V. Tuchin¹, A. A. Frolov², V. A. Buslov²

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

²Research Institute of Electronic Engineering, Starykh Bol'shevikov str., 5, 394033 Voronezh, Russia
e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Abstract. The urgent problem of condensed matter physics is study interrelation of the formation process and properties of the self-organized structures. The main goal of this paper is studying non-linear dynamic processes of the aggregation of short carbon nanotubes in drying drops. The autowave process is a generic type of the dynamically ordered structures, which are typical for the physical, chemical, biological and medical systems. At recent time, the water drops are used as a reactor with distributed active medium. Taking into account the dynamic conditions of the drying droplet, the capillary flows, the increasing concentration of the components — «Droplet reactor» is of great interest in the self-assembly and self-organization of nanoparticles.

The colloidal suspension of the short carbon nanotubes in distilled water was used as the active medium. The dynamic of the thermophysical properties of aggregation process and morphology was investigated In situ. The phenomenon of formation of the thermal autowave spatio-temporal structures was observed. According to its distinctive features (disequilibrium, nonlinearity, spontaneity, openness) the autowave process of aggregation of nanotubes refers to the dissipative structure with the increasing amplitude of temperature fluctuations. As a result of the aggregation the fractal structures are formed.

Autowave processes are the thermodynamic characteristics of self-organization. Thus, it can be used for diagnosis in the synthesis of functional materials for various purposes.

Keywords: aggregation, carbon nanotubes, thermal autowaves, dissipative structure, drying droplet.

REFERENCES

1. Tret'yakov Yu.D. *Uspekhi khimii*, 2014, vol. 72, no. 8, pp. 731—763.
2. Kushnir S. E., Kazin P. E., Trusov L. A., Tret'yakov Yu.D. *Uspekhi khimii*, 2012, vol. 81, no. 6, pp. 739—760.
3. Lebedev-Stepanov P.V., Kadushnikov R. M., Molchanov S. P., Ivanov A. A., Mitrokhin V. P., Vlasov K. O., Rubin N. I., Yurasik G. A., Nazarov V. G., Alfimov M. V. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3—4, pp. 5—23.
4. D'yachkov P. N. *Elektronnye svoistva i primeneniye nanotrubok*. Moscow. Binom Publ., 2011. 488 p.
5. Shokrieh M. M., Rafiee R. *Mechanics of Composite Materials*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 155—172.
6. Li L., Yang Y., Yang G., Chen X., Hsiao B. S., Chu B., Spanier J. E., Li C. Y. *NanoLett*, 2006, vol. 6, no. 5, pp. 1007—1012.
7. Nikolis G., Prigozhin I. *Samoorganizatsiya v nernovnesnykh protsessakh. Ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii*. Moscow. Mir Publ., 1977, 512 p.
8. Vasil'ev V.A., Romanovskii Yu.M., Yakhno V. G. *Avtovolnovye protsessy*. Moscow. Nauka Publ., 1987. 240 p.
9. Kurkina E. S., Kurdyumov S. P. *Doklady akademii nauk*, 2004, vol. 395, no. 6, pp. 743—748.
10. Verveiko D. V., Veresokin A. Yu. *Uchenye zapiski. Elektronnyi zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 3, pp. 6—13.

11. Yakhno T. A., Kazakov V. V., Sanina O. A., Sannin A. G., Yakhno V. G. *ZhTF*, 2010, vol. 80, no. 7, pp. 17—23.

12. Su B., Wang S., Song Y., Jiang L. *Nano Research*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 266—273.

13. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, vol. 1, pp. 79—81.

14. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Kulikov D. G., Yatsenko A. A., Bityutskaya L. A., Lukin A. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 23—26.

15. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. *Vestnik VGU. Seriya: Fizika. Matematika*, 2014, no. 3, pp. 5—19.

16. Bunkin F. V., Kirichenko N. A., Luk'yanchuk B.S. *UFN*, 1982, vol. 138, no.1, pp. 45—94.

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (951) 568525, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Тучин Андрей Витальевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Фролов Александр Александрович — инженер-технолог, Научно-исследовательский институт электронной техники; тел.: +7 (908) 1488958, e-mail: frolov412@mail.ru

Буслов Вадим Александрович — к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский институт электронной техники; тел.: +7 (915) 5822767, e-mail: vadbus@mail.ru

Bityutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Zhukalin Dmitry A. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (951) 5685250, e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Tuchin Andrey V. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1485775, e-mail: a.tuchin@bk.ru

Frolov Alexander A. — Process Engineer, Research Institute of Electronic Engineering; ph.: +7 (908) 1488958, e-mail: frolov412@mail.ru

Buslov Vadim A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Institute of Electronic Engineering; ph.: +7 (915) 5822767, e-mail: vadbus@mail.ru