

УДК 536.631,722:546.26

**В. Б. Муратов, О. О. Васільєв, Л. М. Куліков,  
В. В. Гарбуз, Ю. В. Нестеренко, Т. І. Дуда** (м. Київ)

### **Термодинамічні властивості багатостінних вуглецевих нанотрубок**

*Проведено експериментальне дослідження теплоємності багатостінних вуглецевих нанотрубок за сталого тиску в інтервалі температур 60–300 К. Показано відмінності отриманої температурної залежності теплоємності від такої для графіту та приведено їх пояснення з точки зору особливостей фононних спектрів цих матеріалів. На основі результатів експерименту та надійних літературних даних розраховано стандартні значення основних термодинамічних функцій багатостінних вуглецевих нанотрубок – ентальпії, ентропії та приведеної енергії Гіббса.*

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, термодинамічні функції, теплоємність, ентальпія.

#### **ВСТУП**

Вуглецеві нанотрубки (надалі нанотрубки, ВНТ) в останні роки привернули до себе значну увагу завдяки низці виняткових фізичних та фізико-хімічних властивостей, які зумовлюють значні перспективи їх практичного застосування. Вони є об'єктом інтенсивних досліджень, що ставлять на меті виявлення та пояснення особливостей природи цих наноструктур, отримання композицій та нанокомпозицій на їх основі, розробку технологій щодо практичного використання (близько 500 тис. результатів за ключовим словом “carbon nanotubes” в наукометричній базі Google Scholar). Зважаючи на новизну нанотрубок як матеріалу, дослідники часто змушені керуватись емпіричним підходом при прогнозуванні або поясненні їх поведінки у фізико-хімічних процесах через відсутність достовірних даних щодо тих чи інших властивостей. Зокрема, це стосується термодинамічних параметрів ВНТ, важливість яких обумовлена тим, що саме вони дозволяють оперувати такими основоположними поняттями як внутрішня та вільна енергія системи, проводити оцінку її реакційної здатності та ін. При цьому експериментальні значення теплоємності є джерелом розрахунку цих характеристик.

Низькотемпературну теплоємність багатостінних нанотрубок (БСНТ) до даного часу вивчали декілька груп дослідників. Так, в [1] було проведено вимірювання теплоємності  $C_p$  пучка БСНТ та показано, що вона лінійно залежить від температури в інтервалі 10–300 К і суттєво відрізняється від такої графіту. Але при цьому автори наголошують, що отримані ними абсолютні значення теплоємності є неточними через специфіку використаної методики. В [2] теплоємність БСНТ вимірювали методом термічної релаксації в інтервалі температур 1–200 К і виявили, що теплоємність багатошарових нанотрубок в значній мірі подібна до теплоємності графіту. У роботі [3], як і у двох попередніх, інтерес дослідників полягав у вивченні певних фізичних закономірностей (особливостей фононного спектру) нанотрубок шляхом

дослідження теплоємності. Результати, отримані в інтервалі температур 1,8–250 К, відповідають твердженню авторів про загальну подібність температурних залежностей теплоємності БСНТ та графіту, однак більш ретельний їх аналіз показує значні відмінності абсолютних значень досліджуваної величини ( $C_p(\text{БСНТ}) > C_p(\text{графіт})$ ) при температурах нижче 100 К. Це відхилення підтверджується систематичними дослідженнями теплоємності БСНТ Йорге зі співавт. [4], виконаних в температурному інтервалі 5–150 К. На жаль, судячи з даних, представлених у вищезгаданих роботах, використаний в них метод термічної релаксації характеризується зростанням похибки вимірювання з підвищенням температури. Аналіз досліджень теплоємності вуглецевих нанотрубок станом на середину 2006 р. подано в огляді [5], де наведено розрахунки значень основних термодинамічних функцій в інтервалі температур 0–300 К за найбільш достовірними, на погляд дослідників, даними. Недоліком наведених в [5] значень є розрахунковий характер використаних вихідних даних по теплоємності БСНТ через відсутність надійних експериментальних результатів вище 200 К. Окрім того, раніше авторами було виконано дослідження теплоємності та розрахунок термодинамічних функцій вуглецевих матеріалів, що містили нанотрубки [6]. Однак в тому випадку зразки не були однофазними, оскільки містили лише незначну кількість БСНТ, отже отримані термодинамічні характеристики стосуються лише зазначених матеріалів, а не БСНТ як гомогенної наноструктурної фази. Таким чином, результати, представлені авторами в опублікованих роботах до початку досліджень, є достатньо проблематичними щодо одержання на їх основі термодинамічних властивостей БСНТ, не останню роль при цьому відігравали використані експериментальні методи.

Для досліджень теплоємності, що мають термодинамічну направленість, найбільш прийнятним є метод адіабатичної калориметрії. Як прямий метод вимірювання він не потребує калібрувань (достатньо лише атестації вимірювальної системи за будь-яким стандартним зразком термодинамічних властивостей), має найменші значення прогнозованих похибок абсолютних значень  $C_p$ , реалізується в достатньо широкому інтервалі температур, за рахунок системи адіабатики не потребує швидкої термічної релаксації зразка, а, значить, дозволяє використовувати останній в значній кількості, що виключає будь-який вплив неоднорідності вимірюваної речовини.

Зважаючи на невелику кількість робіт з дослідження теплоємності БСНТ, розбіжності результатів, отриманих різними авторами, та недоліки використаних ними методик, мета даної роботи полягала в наступному:

- дослідження термодинамічних властивостей багатостінних вуглецевих нанотрубок шляхом вимірювання їх низькотемпературної теплоємності методом адіабатичної калориметрії на очищеному та ретельно атестованому зразку;
- доповнення літературних даних надійними значеннями теплоємності в інтервалі температур 60–300 К;
- розрахунок достовірних значень основних термодинамічних функцій БСНТ за стандартних умов.

#### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі були використані багатостінні вуглецеві нанотрубки, отримані в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України (ТОВ “ТМСпецмаш”) [7]. Вихідний зразок БСНТ, за даними виробника, містив до 20 % (за масою) комплексного каталізатора ( $\text{SiO}_2$ , модифікований Fe). Очистку зразка від

залишків каталізатора здійснювали хімічними методами [8], використовуючи суміш  $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1 (за об'ємом)) для вилучення діоксиду кремнію в газову фазу у вигляді  $\text{SiF}_4$  з наступним промиванням  $\text{HCl}$  з метою розчинення залишків металу [9]. Результати просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) зразка (рис. 1) дозволяють ідентифікувати його як багатошарові нанотрубки з середнім діаметром менше 30 нм. Контроль фазового складу матеріалу після очистки здійснювали за допомогою методу фракціонованої окиснювальної екстракції вуглецю (у вигляді  $\text{CO}_2$ ) в потоці очищеного кисню з кулонометричним визначенням екстрагованого  $\text{C}(4+)$  в залежності від температури окислення [10]. Синглет при температурі близько  $760^\circ\text{C}$  у результуючому спектрі окислення зразка (рис. 2) свідчить про відсутність в його складі інших вуглецевих форм, окрім БСНТ. Елементний склад використаних нанотрубок за результатами дослідження вмісту газотвірних елементів (H, N, O) методом відновної екстракції вуглецем в потоці гелію з наступним газохроматографічним розділенням та визначенням продуктів відновлення ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  та  $\text{CO}$ ) такий, % (за масою): O – 1,4; N, H  $< 1,0 \cdot 10^{-3}$ ; все інше – вуглець.

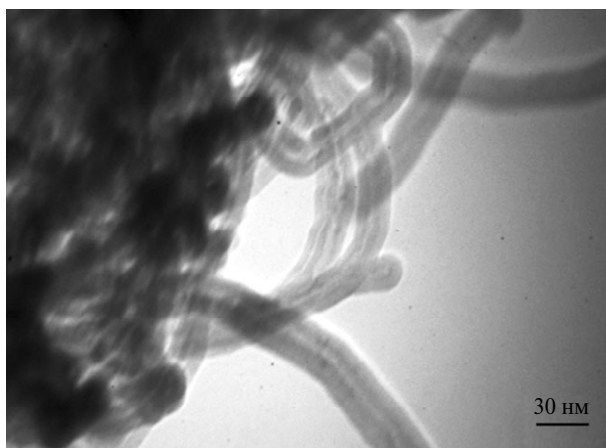


Рис. 1. ПЕМ-зображення зразка БСНТ.

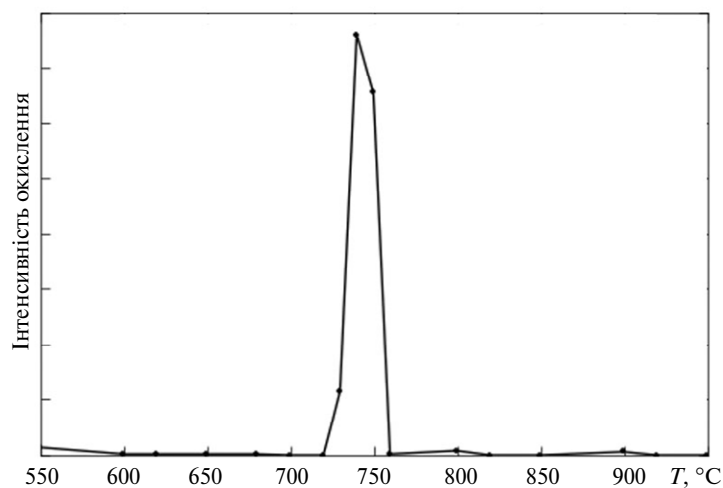


Рис. 2. Спектр окислення зразка БСНТ.

Теплоємність нанотрубок досліджували адіабатичним методом з періодичним введенням тепла на установці низькотемпературній теплотехнічній зразковій (УНТО) в інтервалі температур 55,7–300,5 К та вакуумі не нижче  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Конструкція та результати калібрування установки детально описано в [11].

З метою отримання достовірних стандартних значень основних термодинамічних функцій БСНТ результати експерименту було доповнено літературними даними [4] при температурах менше 55,7 К. Аналітичний вигляд  $C_p(T)$  в інтервалі температур 0–300 К одержано апроксимацією комбінованих даних кубічним сплайном. На основі отриманої температурної залежності теплоємності розраховували стандартні (при  $T = 298,15$  К) значення ентальпії, ентропії та приведеної енергії Гіббса відповідно за формулами

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) dT ; \quad (1)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT ; \quad (2)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0)}{T} . \quad (3)$$

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження теплоємності БСНТ разом з даними попередніх робіт та теплоємності графіту за [12] наведено на рис. 3. З нього видно, що теплоємність багат шарових вуглецевих нанотрубок суттєво перевищує відповідні значення для графіту за температур нижче 100 К. Зауважимо, що об'єктивність отриманих результатів підтверджується останніми літературними даними [4].

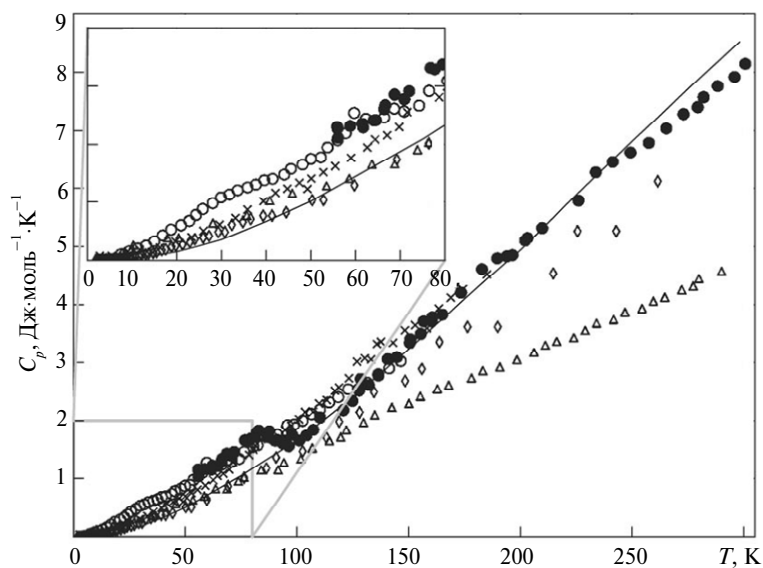


Рис. 3. Теплоємність БСНТ досліджених зразків (●) і за літературними даними: (○) [4], (×) [2], (◇) [3], (△) [1]; теплоємність графіту (—) [12] приведено для порівняння.

Відмітимо, що низькотемпературна теплоємність будь-якого матеріалу є відображенням низькоенергетичних збуджень. В тривимірному (3D) графіті, 2D-графені та квазідвовимірних (1D) нанотрубках основними збудженнями є фононні, і фононна теплоємність  $C_{ph}$  переважає в величинах теплоємності в широкому інтервалі температур та визначається густиною фононних станів (ГФС). При найнижчих температурах вклад в неї вносять лише фонони з самою низькою енергією – акустичні гілки коливального спектру, дисперсії яких залежать від розмірності системи. Що стосується можливого вкладу в теплоємність нанотрубок електронної підсистеми  $C_{el}$ , то її величина не перевищує 1%  $C_{ph}$  і нею цілком можна знехтувати [13]. На відміну від ізольованих одностінних нанотрубок (ОСНТ), густина фононних станів яких в порівнянні з такою для графену та графіту наведена в [13], подібні розрахунки для багатостінних нанотрубок авторам не відомі. Але по аналогії з ОСНТ (як, наприклад, в [14]), структура фононного спектру багатостінних нанотрубок може містити екстремуми типу сингулярностей Ван Хофа при низьких енергіях, що відповідають коливанням, пов'язаним з особливостями осьової симетрії структури БСНТ, і є наслідком квантування ГФС. Збудження таких коливань і має призводити до перевищення теплоємності багатостінних нанотрубок у порівнянні з графітом при температурах до 100 К.

Зі зростанням температури ефекти квантування зменшуються, низькоенергетичні коливання насичуються і фононний спектр БСНТ в більшій мірі відображає взаємодію зв'язків С–С в межах шарів нанотрубки, аніж їх геометрію. Окрім того, при збільшенні кількості шарів нанотрубок екстремуми Ван Хофа, ймовірно, деградує і теплоємність БСНТ в ліміті великої кількості шарів прагне до такої для графіту [14]. Тому експериментальні значення теплоємності БСНТ та графіту при температурах 100–220 К подібні (рис. 3), що відповідає усталеним уявленням більшості дослідників.

Особливий інтерес являє експериментально встановлений авторами факт перевищення теплоємності графіту над такою БСНТ при температурах понад 220 К. До цього часу така взаємна поведінка температурних залежностей їх  $C_p$  не була відмічена через відсутність достовірних результатів експериментів. Аналіз фононного спектру графіту, розрахованого з використанням експериментальних спектроскопічних даних [15], показує, що цей ефект може бути пояснено появою в його ГФС максимуму, пов'язаного зі слабкою дисперсією низькоенергетичної ( $\sim 180 \text{ см}^{-1}$ ) поздовжньої оптичної моди коливань двох атомів елементарної комірки одного шару в протифазі до двох атомів іншого. Таким чином, саме особливості структури графіту, а не БСНТ, призводять до виявленої відмінності теплоємностей.

Окрему увагу слід звернути на особливість поведінки теплоємності БСНТ у вигляді  $\Omega$ -аномалії при температурах 80–90 К (див. рис. 3). Схоже явище спостерігали в [4] на подібних до використаного авторами зразках, однак при дещо нижчих (близько 60 К) температурах. Таку ж особливість можна відстежити (при температурі  $\sim 80 \text{ К}$ ) і в результатах [2], але в роботі її не прийняли до уваги, очевидно, вважаючи це наслідком експериментальних похибок. Спроба пояснення цього явища зроблена в [16], де така ж аномалія пов'язана з фазовим переходом порядок–безлад, а саме з розупорядкуванням “бамбукоподібних” дефектів структури нанотрубки. Це пояснення можна вважати прийнятним, оскільки дослідження, в результатах яких спостерігалась аномалія, були проведені на різних зразках, які, ймовірно, мають різну міру дефектності — звідси і різниця між температурами проявлення піку.

Існування аномалії низькотемпературної теплоємності БСНТ відіграє суттєву роль при обчисленні стандартних значень термодинамічних функцій цих наноструктур. Так, при класичній поведінці теплоємності для аналітичного опису її температурної залежності та подальшої екстраполяції до нуля можна використати модельне рівняння, яке об'єктивно описує закономірності формування величини теплоємності (як, наприклад, рівняння Борна-Кармана в [17]). У випадку наявності екстремуму використання такого підходу є проблематичним через суттєве ускладнення моделі необхідністю опису аномалії та її положення. Найбільш зручним вирішенням цієї проблеми є доповнення власних експериментальних результатів літературними даними. Для цього були вибрані результати [4], оскільки вони, як видно зі вставки на рис. 2, цілком задовільно узгоджуються з отриманими авторами величинами.

Результати дослідження теплоємності БСНТ в розрахунку на моль атомів вуглецю, доповнені оцифрованими значеннями теплоємності при температурах нижче 60 К з [4], подано в табл. 1 в регулярній температурній сітці.

**Таблиця 1. Згладжені значення теплоємності (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) БСНТ**

T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>
10*	0,078	80**	1,722	150	3,348	230	6,032
20*	0,289	85**	1,752	160	3,722	240	6,431
30*	0,517	90**	1,699	170	4,100	250	6,633
40*	0,697	100**	1,669	180	4,452	260	6,874
50*	0,880	110	1,943	190	4,757	270	7,172
60	1,123	120	2,242	200	5,029	280	7,475
70**	1,436	130	2,588	210	5,301	290	7,777
75**	1,602	140	2,963	220	5,620	300	8,102

\* Оцифровані дані [4].

\*\* Ω-аномалія.

З термодинамічної точки зору важливим є аналіз даних табл. 2 щодо особливостей термодинамічних властивостей багатостінних вуглецевих нанотрубок при стандартних умовах в порівнянні з такими для графіту. Наведені в ній термодинамічні характеристики можуть бути використані з метою розрахунку зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  в фізико-хімічних процесах за участю БСНТ для визначення їх направленості та повноти протікання за певних температур. Величину повної внутрішньої енергії моля атомів вуглецю в БСНТ та графіті відображає значення ентальпії згідно з рівнянням (1). За умов  $C_p \approx C_{ph} = C_v$  для графіту [18] та БСНТ при низьких температурах справедливий співвідношення

$$H^0(298,15) - H^0(0) = \int_0^{298,15} C_p^0(T) dT \approx \int_0^{298,15} C_v^0(T) dT = U^0(298,15) - U^0(0). \quad (4)$$

Як видно з табл. 2, використання БСНТ замість графіту майже не приводить до збільшення внутрішньої енергії системи  $\Delta U$ . Аналогічний висновок отримуємо при аналізі порівняльного впливу характеристик цих вуглецевих матеріалів при розрахунках  $\Delta G^0(298,15 \text{ K})$  процесів за їх участю: як ентальпійний, так і ентропійний внески не дають відчутної переваги БСНТ відносно графіту. Підвищення реакційної здатності нанотрубок порівняно з

графітом може бути зумовлене не термодинамічними, а в більшій мірі кінетичними факторами – за рахунок збільшення площі питомої поверхні та їх стеричних особливостей. У разі їх синтезу домінуючим є вплив кінетичних чинників процесів хімічного осадження з газової фази, що є визначальним фактором для оптимізації технології вуглецевих нанотрубок щодо їх гомогенності і розмірів, а також керування структурно-чутливими фізичними властивостями.

**Таблиця 2. Стандартні значення основних термодинамічних функцій досліджених БСНТ та графіту [12]**

Зразок	Термодинамічні функції, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			
	$H^0(298,15\text{ К}) - H^0(0\text{ К})$	$C_p^0(298,15\text{ К})$	$S^0(298,15\text{ К})$	$\Phi^0(298,15\text{ К})$
БСНТ	1070,978	8,0390	6,439	2,847
Графіт	1054,368	8,527	5,732	2,196

## ВИСНОВКИ

Дослідженнями низькотемпературної теплоємності багатостінних вуглецевих нанотрубок адіабатичним методом в інтервалі температур 55,7–300,5 К показано відмінності теплоємності багатостінних вуглецевих нанотрубок та графіту. Проаналізовано причини таких відмінностей в різних температурних інтервалах.

Підтверджено існування низькотемпературної  $\Omega$ -аномалії теплоємності багатостінних вуглецевих нанотрубок (для дослідженого зразка – при температурах 60–90 К).

Вперше розраховано та рекомендовано до практичного використання надійні стандартні значення теплоємності, ентальпії, ентропії та приведеної енергії Гіббса багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Особливості поведінки багатостінних вуглецевих нанотрубок у фізико-хімічних процесах обумовлені не термодинамічними, а кінетичними факторами.

*Проведено экспериментальное исследование теплоемкости многостенных углеродных нанотрубок при постоянном давлении в интервале температур 60–300 К. Показаны отличия полученной температурной зависимости теплоемкости от таковой для графита и приведено их объяснение с точки зрения особенностей фононных спектров этих материалов. На основании результатов эксперимента и надежных литературных данных рассчитаны стандартные значения основных термодинамических функций многостенных углеродных нанотрубок – энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, термодинамические функции, теплоемкость, энтальпия.

*The experimental study of the heat capacity of multiwalled carbon nanotubes has been conducted at a constant pressure and a temperature in the range from 60 to 300 K. The derived temperature dependence of the heat capacity has been shown to differ from that of graphite. The explanation of the fact has been given in terms of the special features of phonon spectra of the above materials. Based on the experimental results and reliable literature data standard values of the basic thermodynamic functions of multiwalled carbon nanotubes (enthalpy, entropy, and Gibbs reduced energy) have been calculated.*

**Keywords:** carbon nanotubes, thermodynamic functions, heat capacity, enthalpy.

1. *Yi W., Lu L., Dian-lin Z. et al.* Linear specific heat of carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**, N 14. – P. 9015–9018.
2. *Mizel A., Benedict L., Cohen M. et al.* Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **60**, N 5. – P. 3264–3270.
3. *Masarapu C., Henry L. L., Wei B.* Specific heat of aligned multiwalled carbon nanotubes // *Nanotechnology.* – 2005. – **16**, N 9. – P. 1490–1494.
4. *Jorge G. A., Bekeris V., Acha C. et al.* Effects of phonon dimensionality in the specific heat of multiwall carbon nanotubes at low temperatures // *J. Physics.* – 2009. – **167**, art. 012008 (4 p.)
5. *Литвиненко В. Ф.* Термодинамічні властивості вуглецевих нанотрубок // *Наноструктурное материаловедение.* – 2008. – № 2–4. – С. 40–49.
6. *Муратов В. Б., Куликов Л. М., Васильев А. А. и др.* Термодинамические свойства и поверхностная энергия углеродных наноструктур при низких температурах // *Там же.* – 2009. – № 3. – С. 58–67.
7. *Мележик А. В., Семенцов Ю. И., Янченко В. В.* Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах // *Журнал прикладной химии.* – 2005. – **78**, № 6. – С. 938–944.
8. *Гарбуз В. В., Захаров В. В., Муратов В. Б. и др.* Распределение компонентов катализатора в продуктах плазменно-дугового синтеза углеродных наноструктурных материалов // *Наноструктурное материаловедение.* – 2006. – № 1. – С. 74–81.
9. *Дубок Д. А., Корнилова В. И.* Усовершенствование методов химического анализа тугоплавких соединений и металлических сплавов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 40 с.
10. *Гарбуз В. В., Захаров В. В.* Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // *Наноструктурное материаловедение.* – 2007. – № 1. – С. 74–83.
11. *Муратов В. Б., Куликов Л. М., Кёниг Н. Б. и др.* Термодинамические свойства нанокристаллического и микронного порошков 2H-WS<sub>2</sub> при низких температурах // *Там же.* – 2008. – № 1. – С. 3–13
12. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. – Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1973. – 1440 p.
13. *Hone J.* Carbon nanotubes: thermal properties // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – N 80. – P. 2767–2769.
14. *Popov V.* Low-temperature specific heat of nanotube systems // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **66**, art. 153408 (4 p.).
15. *Mounet N, Marzari N.* First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives // *Ibid.* – 2005. – **71**, art. 205214 (14 p.).
16. *Jorge G. A., Bekeris V., Escobar M. M. et al.* A specific heat anomaly in multiwall carbon nanotubes as a possible sign of orientational order–disorder transition // *Carbon.* – 2010. – **48**, N 2. – P. 525–530.
17. *Васильев О. О., Муратов В. Б., Дуда Т. І.* Дослідження низькотемпературної теплоємності алмазу: розрахунок та експеримент // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 6. – P. 14–23.
18. *Butland A., Maddison R.* The specific heat of graphite: an evaluation of measurements // *J. Nuclear Mater.* – 1973. – **49**, N 1. – P. 45–56.

Ін-т проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України  
Національний технічний ун-т України  
“Київський політехнічний ін-т”

Надійшла 04.11.11