

УДК 536.63.722:546.26

**В.Б. Муратов¹, Л.М. Куликов¹, А.А. Васильев², Т.И. Дуда²,
Э.В. Прилуцкий¹, В.В. Захаров¹**¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680²Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"
г. Киев, просп. Победы, 37, Украина, 03056

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ключевые слова: теплоемкость, энтальпия, удельная поверхность, многослойные углеродные нанотрубки, углеродные наноформы, поверхностная энергия

Теплоемкость графита и двух наноструктурных углеродных материалов, полученных каталитической конверсией монооксида углерода на катализаторах из оксидов кобальта и железа, исследована в интервале 60–300 К адиабатическим методом. Табулированы и рекомендованы к практическому использованию значения основных термодинамических функций исследованных материалов при стандартных условиях. Сопоставление результатов измерений показало, что теплоемкость углеродных наноструктур систематически превышает теплоемкость графита, причем различие тем существеннее, чем больше площадь поверхности наноформ. Проведена оценка избыточной поверхностной энергии УНФ, обусловленной возрастанием удельной поверхности при переходе углерода в наноразмерное состояние. Показано, что в интервале величин поверхности углеродных материалов 100–300 м²·г⁻¹ значения избыточной удельной поверхностной энергии на уровне 6–7 Дж·м⁻² могут быть приняты постоянными.

Введение

В последнее время ведутся интенсивные исследования в области наноструктурного материаловедения, в частности углеродных наноструктур — фуллеренов, нановолокон и особенно нанотрубок [1–14]. Тем не менее, низкотемпературная теплоемкость, как и термодинамические свойства углеродных наноструктур при низких температурах, изучена недостаточно несмотря на довольно большое количество публикаций (например [15, 16]).

Термодинамические свойства наноструктурных материалов, относящиеся к их фундаментальным характеристикам, по сравнению с такими же свойствами аналогичных микронных порошков имеют специфические особенности. С одной стороны, на их уровень влияет энергетика квантово-механических эффектов, связанных с размерным фактором на уровне отдельных структур (например нанотрубок), а с другой — значительное количество энергоемких активных атомов, находящихся на поверхности, площадь которой возрастает многократно при переходе вещества в наносостояние.

© В.Б. МУРАТОВ, Л.М. КУЛИКОВ,
А.А. ВАСИЛЬЕВ, Т.И. ДУДА,
Э.В. ПРИЛУЦКИЙ, В.В. ЗАХАРОВ, 2009

Исследование квантовых эффектов в углеродных нанотрубках связано с расчетом их фононной зонной структуры. Предметом изучения, к примеру, могут быть особенности акустических колебаний, расщепление фононных субзон при скручивании единичного графенового листа в однослойную нанотрубку, взаимодействие как между слоями, так и между ближайшими соседними трубками в их пучках. Зонная структура фононов позволяет непосредственно рассчитывать фононную плотность состояний отдельных нанотрубок (графита, графена, нанотрубок). Теплоемкость материала при низких температурах является отражением низкоэнергетических возбуждений и определяется плотностью состояний их фононов $\rho(\omega)$. Она может быть рассчитана интегрированием $\rho(\omega)$ с учетом нормировочного коэффициента и зависимости заселенности каждого фононного состояния от температуры:

$$C_{\text{ph}} = K_{\text{B}} \int_0^{\infty} \rho(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{K_{\text{B}}T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_{\text{B}}T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_{\text{B}}T}\right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (1),$$

где K_{B} — постоянная Больцмана;
 $\rho(\omega)$ — плотность состояний или функция фононных частот;
 ω — фононная частота;
 $h = h/2\pi$ — постоянная Планка.

Естественно, нормировочный коэффициент учитывает, что $\int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega = 3N_{\text{a}}$, где N_{a} — число Авогадро.

Таким образом, низкотемпературная теплоемкость, в которой преобладает вклад фононной составляющей (C_{ph}), может служить исходной характеристикой для расчета энергий (частот) того либо иного вида колебаний, а также показателем достоверности или подгоночным параметром при теоретическом моделировании фононной плотности состояний углеродных нанотрубок. Такие исследования низкотемпературной теплоемкости важны для понимания природы углеродных нанотрубок, а также механизмов их образования.

Подробный обзор результатов исследований теплоемкости одно- и многостенных углеродных нанотрубок по состоянию на 2006 г. представлен в работе [16], в которой, на наш взгляд, необходимо отметить следующее:

1. В настоящее время крайне немногочисленны сведения о целенаправленных исследованиях термодинамических свойств углеродных наноструктур как при стандартных условиях, так и при более высоких температурах.

2. Целью большинства известных экспериментальных работ являлось изучение физических свойств нанотрубок углерода, связанных с низкоэнергетическими возбуждениями, поэтому температурные интервалы измерений теплоемкости ограничены низкими значениями, редко превышающими 100 К.

3. К таким исследованиям, естественно, предъявляются высокие требования относительно к однофазности углеродных наноструктур, получение которых в значительном количестве затруднено. Поэтому массы образцов составляли 1÷10 мг, что требует применения специальных методик [16]. Это оправдано при изучении физических свойств, связанных с низкоэнергетическим возбуждением, но для получения абсолютных удельных или молярных значений теплоемкости, что является целью термодинамических исследований, такие методики малоприменимы.

4. Из результатов расчета теплоемкости согласно уравнению (1) по известной плотности состояний фононов для графена и графита с учетом особенностей зонной структуры изолированной углеродной одностенной нанотрубки и их совокупности (в приближении “сильной связи”) следует, что при температурах выше 100 К температурные зависимости теплоемкости углеродных наноструктур близки [17].

Отметим, что необходимость получения основных термодинамических функций для углеродных многостенных нанотрубок продиктована также потребностью выполнения термодинамических расчетов процессов их химического осаждения из газовой фазы. Применение термодинамических расчетов позволяет установить основные химические реакции, описыва-

ющие гетерогенные равновесия в используемых газотранспортных системах, рассчитать температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы, а также концентрационные и температурные зависимости пересечения газовой фазы применительно к росту наноструктур конкретного типа.

В связи с этим цель работы состоит:

- в исследовании теплоемкости графита и наноструктурных углеродных материалов с разной удельной поверхностью методом адиабатической калориметрии (60–300 К) на образцах с относительно большой массой, что обеспечивало бы необходимую точность измерения;
- в расчете их термодинамических характеристик (теплоемкости, энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) при стандартных (298,15 К) условиях;
- в анализе влияния перехода углерода в нанокристаллическое состояние на значение его термодинамических и энергетических характеристик.

Экспериментальная часть

В работе использованы образцы графита и двух наноструктурных углеродных материалов. Образец высокотемпературного реакторного графита марки МПГ-6 представлял собой отсеянные после дробления гранулы размером ~3 мм. Такая марка графита наиболее близка по своей структуре к ачесоновскому графиту, который принят в качестве стандартного термодинамического состояния углерода [18]. Использование графита как исследуемого вещества ставило целью аттестацию калориметра по материалу, состоящему из одинаковых с углеродными наноформами (УНФ) атомов и наиболее подходящему в качестве вещества сравнения, которое имеет условно “нулевую” поверхность. В качестве УНФ нами были использованы материалы, представляющие собой продукты каталитического процесса конверсии монооксида углерода. Для генерирования СО применяли реактор химического разложения муравьиной кислоты в подогретой концентри-

рованной серной кислоте, что обеспечивало достаточно дешевый и продуктивный способ получения монооксида углерода. В качестве катализаторов процесса формирования УНФ применяли оксиды железа и кобальта, дополнительно измельченные в планетарной мельнице в сверхвысоких энергетических условиях (ускорение размольных тел составляло ~10 г). После получения продуктов катализаторы отмывали химическими методами. В то же время реально продукты такого синтеза вследствие близких энергий формирования отдельных наноструктур углерода [19] и значительного влияния того же кинетического фактора, кроме однослойных и многослойных нанотрубок, содержат сопутствующие структуры — графитовые нанопакеты (ГНП), поперечно- и конусно-слоистые углеродные нановолокна (УНВ) и их сегрегаты. Соотношение количеств отдельных фаз, как и выход осажденных продуктов, при прочих равных условиях зависит главным образом от температуры конверсии. Количественный анализ фазового состава осажденного углерода в настоящее время представляет собою сложную задачу, которая не может быть решена методами локального анализа. По нашему мнению, наиболее перспективным является разработанный в ИПМ НАН Украины кулонометрический метод ступенчатой карбоксометрии. Результаты такого исследования препаратов, использованных нами, приведены в работе [19].

Согласно элементному анализу, очищенный образец УНФ, полученный в присутствии кобальтового катализатора (в дальнейшем С-Со), содержал (масс.%): Со — 0,66; О — 1,84; N — 0,001; С — остальное. Аналогично химический состав полученного на железном катализаторе материала (в дальнейшем С-Fe) соответствовал содержанию: Fe — 5,3; О — 3,12; N — 0,001; Н — 0,64 %; С — остальное.

Удельную поверхность нанокристаллических углеродных материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра–Эмметта–Теллера, метод ВЕТ). Согласно анализам, образцы С-Со и С-Fe имели площадь поверхности 100 и 250 м² г⁻¹ соответственно.

Теплоемкость углеродных материалов исследовали адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на установке низкотемпературной теплофизической образцовой (УНТО) в вакууме не хуже $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Конструкция калориметрической установки, ее модернизация для измерения теплоемкости материалов с низкой теплопроводностью, методика проведения эксперимента, результаты калибровки УНТО подробно описаны в работе [20]. Согласно аттестации установки, суммарная погрешность определения значений C_p не превышает 0,4%. Полученные экспериментальные данные по теплоемкости углеродных наноматериалов (УНМ) обрабатывали с помощью пакета программ [21], которые позволяли выполнить:

- сглаживание экспериментальных значений;
- экстраполяцию температурной зависимости теплоемкости к 0 К;
- расчет значений основных термодинамических функций.

Для описания температурной зависимости теплоемкости в области 0–300 К использовали модельное уравнение:

$$C_p^0(T) = \gamma T + D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T} \right) \quad (2),$$

где γ — коэффициент электронной теплоемкости (используются литературные данные);

T — температура;

n — количество атомов в формульной единице вещества или выбранного кластера;

D, E — вклад теплоемкости по Дебаю и Эйнштейну;

θ_D, θ_{E_i} — характеристические температуры Дебая и Эйнштейна соответственно.

Программное обеспечение позволяет подобрать такие значения параметров θ_D и θ_{E_i} при которых уравнение (2) наилучшим образом описывает экспериментальные значения теплоемкости, т. е. минимизирует функцию:

$$F(\gamma, \theta_D, \theta_{E_i}) = \frac{\sum_{i=1}^m [\bar{C}_p^0(T_K) - C_p^0(T_K)]^2 \cdot \frac{1}{T_K}}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{T}} \quad (3),$$

где m — количество экспериментальных точек; $\bar{C}_p^0(T_K), C_p^0(T_K)$ — значения теплоемкости при температуре T_K , рассчитанные по уравнению (2) и экспериментальные соответственно. Минимум функции (3) определяется методом покоординатного спуска.

На основании полученной температурной зависимости теплоемкости в интервале 0–300 К рассчитываются значения основных термодинамических функций углеродных наноструктур (энтальпия, энтропия, приведенная энергия Гиббса) по известным термодинамическим соотношениям.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные значения теплоемкости углеродных материалов, приведенные в пересчете на моль атомов углерода, представлены в табл. 1. Поправки в значения C_p УНФ, учитывающие содержание примесей, не вводили, так как существует неопределенность в химическом состоянии последних, а наличие некоторого количества катализатора присуще всем углеродным наноструктурам, полученным каталитическим осаждением. Массы исследованных образцов составляли: графита — 6,4462 г, нанокристаллических С-Со — 1,1702 г и С-Fe — 2,3245 г. Необходимо отметить, что, согласно методическим требованиям, масса исследуемого вещества должна быть больше массы калориметра (которая в данном случае составляет 13,5 г). Вследствие низкого удельного веса использованных препаратов даже при полной загрузке калориметра это требование не удалось выполнить, особенно в случае С-Со и С-Fe, масса которых почти в 10 раз меньше необходимой. Это отклонение от методики нашло свое отражение в превышении погрешностей единичного измерения относительно полученных данных при аттестации УНТО [20]. Анализ рассчитанных среднеквадратичных отклонений экспериментальных значений теплоемкости от сглаженных показал, что для графита эта величина составляла 0,3%, а для С-Со и С-Fe — 0,88% и 0,39% соответственно.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) углеродных материалов

T, K	$C_p^0(T)$	T, K	$C_p^0(T)$	T, K	$C_p^0(T)$	T, K	$C_p^0(T)$
Графит							
55,38	0,7627	117,59	2,232	184,16	4,630	251,15	7,112
63,97	0,9383	125,33	2,468	190,63	4,823	275,83	7,747
81,25	1,375	131,13	2,669	196,96	5,073	280,00	7,874
86,33	1,567	136,74	2,883	203,25	5,181	290,86	8,174
91,17	1,610	142,23	3,045	211,28	5,484	294,88	8,402
96,41	1,673	148,76	3,303	219,20	5,745	295,64	8,437
102,11	1,848	156,34	3,590	226,75	5,935	301,22	8,595
107,54	1,928	163,66	3,850	237,07	6,488	302,48	8,891
112,66	2,124	173,99	4,246	244,22	6,793	307,58	9,059
УНМ C-Co							
67,22	1,209	128,64	2,560	164,92	4,489	221,22	6,151
72,03	1,441	139,08	3,078	166,22	4,747	231,37	6,404
79,21	1,487	145,79	3,352	172,32	4,762	241,37	6,834
96,51	1,824	152,28	3,552	178,45	4,860	251,22	7,343
102,71	1,835	153,50	3,784	179,58	5,111	260,93	7,829
108,62	1,863	158,63	4,017	188,66	5,002	270,52	8,067
109,62	2,014	159,94	4,026	196,85	5,307	279,98	8,888
118,68	2,407	164,87	4,353	204,96	5,553	289,32	8,982
УНМ C-Fe							
55,91	1,369	126,63	3,188	203,71	5,921	278,83	7,952
64,32	1,551	133,00	3,410	210,87	6,109	282,54	8,695
71,39	1,964	142,51	3,841	217,94	6,371	296,59	8,722
77,65	2,131	146,96	4,300	224,63	6,533	298,45	8,906
83,34	2,308	161,98	4,662	224,76	6,421	302,98	9,099
88,65	2,443	177,00	4,690	238,11	6,696	303,24	9,121
93,65	2,481	182,50	5,218	251,53	6,898	305,68	9,702
98,57	2,551	183,20	5,103	257,94	7,322	308,30	9,745
103,29	2,768	189,68	5,450	264,24	7,718	308,54	9,920
118,52	3,198	196,74	5,667	271,18	7,885		

Сглаженные значения теплоемкости исследованных материалов представлены на рисунке, где видны общий характер изменения C_p с температурой, а также соотношение измеряемых величин для отдельных углеродных форм. Из рисунка следует, что в данном интервале температур теплоемкости вышеупомянутых материалов имеют близкий к линейному характер роста, что может свидетельствовать о лишь частичном возбуждении фононного спектра при температурах до 300 К. Кроме того, теплоем-

кости наноструктур углерода систематически превышают теплоемкость графита, причем различие тем существеннее, чем больше площадь поверхности, а значит и степень дисперсности наноформы.

На основе приведенных в табл. 1 экспериментальных значений теплоемкости с использованием уравнения (2) по известным соотношениям термодинамики нами рассчитаны и табулированы величины основных термодинамических функций исследованных углеродных

Таблица 2. Термодинамические характеристики углеродных материалов при стандартных условиях

Материал	$H_0(298,15\text{ К}) - H_0(0\text{ К})$	$C_p(298,15\text{ К})$	$S_0(298,15\text{ К})$	$\Phi_0(298,15\text{ К})$
	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
Графит	1069,3	8,523	5,751	2,164
УНМ С-Co	1154,4	8,855	6,266	2,394
УНМ С-Fe	1245,8	9,122	7,316	3,138

материалов в интервале 0–300 К, значения которых при стандартных условиях приведены в табл. 2. Как видно из результатов (табл. 2), величины стандартных термодинамических характеристик углеродных наноструктурных материалов превышают таковые графита в прямой зависимости от площади поверхности УНМ.

Анализируя теплоемкость графита как аттестационного вещества, необходимо отметить, что литературные данные, приведенные в ряде оригинальных работ, существенным образом отличаются: их стандартные значения изменяются в пределах от 7,84 до 10,05 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Отметим, что наиболее надежные данные, которые не противоречат друг другу, приведены в фундаментальных справочниках [22, 23]. Полученные нами величины (табл. 2) удовлетворительно согласуются, например, с [23]: значения $C_p(298,15\text{ К})$ для графита практически совпадают (различие составляет 0,06%), отклонения в значениях C_p при других температурах может характеризовать ее интегральная величина — энтальпия (4), значения которой, в свою очередь, отличаются на 1,4%. Отличие в $S^0(298,15\text{ К})$ еще меньше — 0,3%. Таким образом, можно сделать вывод, что задача дополнительной аттестации УНТО по графиту как углеродному материалу выполнена: полученные нами экспериментальные величины теплоемкости графита и результаты их обработки в виде значений основных термодинамических функций при стандартных условиях хорошо согласуются с надежными литературными данными.

Как видно из рисунка и табл. 1, экспериментальные и сглаженные значения теплоемкости наноструктурных углеродных материалов существ-

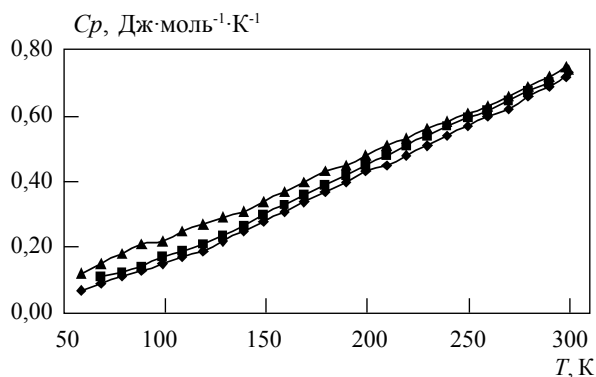


Рис. 1. Зависимость теплоемкости углеродных материалов от температуры: ◆ графит; ■ УНМ С-Co; ▲ УНМ С-Fe

венно превышают таковые для графита — различие намного больше погрешности исследования теплоемкости на УНТО. Оценочные расчеты показали, что примеси, входящие в состав углеродных наноструктур, не оказывают существенного влияния на характер такого поведения теплоемкости. Поэтому резонно предположить, что установленное различие является следствием перехода графита в наноразмерное состояние, о чем объективно свидетельствует значительная удельная поверхность С-Co и С-Fe. В исследованной области температур теплоемкость углеродных форм определяется практически полностью ее фоновой составляющей: соотношение фоновой и электронной частей $C_{ph}/C_{el} \approx 100$ [17]. В то же время отмеченные различия теплоемкостей исследованных материалов не могут быть объяснены особенностями фоновых спектров квазиодномерных нанотрубок, квазидвумерного графена и графита, так как эти особенности оказывают влияние на теплоемкость УНФ лишь при самых низких температурах. При более высоких энергиях общая плотность фоновых состояний углеродных фаз подобна, и их теплоемкость при соответствующих температурах также должна быть близкой, так как фононы высоких энергий в большей мере отражают связь атомов углерода, чем геометрию графенового слоя. При этом, как уже указывалось выше, под “высокими” температурами подразумеваются температуры выше 100 К, при которых, как показано в

работе [17], теплоемкости различных форм углерода близки.

Объективно переход вещества в наносостояние связан с изменением соотношения между числом атомов на поверхности и в объеме кристалла, а значит и между его поверхностной и объемной энергиями. С микроскопической точки зрения, разница в энергиях таких атомов обусловлена уменьшением числа ближайших соседей, с которыми атом взаимодействует. За счет этого поверхностные атомы имеют избыток свободной энергии. В наноструктурных системах поверхностная энергия составляет значительную часть их общей энергии. Так, для нанодисперсной системы со средним размером гранул ~ 10 нм поверхностная энергия достигает $5\text{--}10$ кДж·моль $^{-1}$, что близко к энтальпиям плавления многих металлов [2].

Отметим, что влияние поверхностных атомов как раз и состоит в том, что вследствие своей большей степени свободы они более, чем другие, склонны к поглощению подводимой энергии. Поскольку теплоемкость как физическая величина отображает механизмы поглощения тепла (или энергии) твердым телом, то в случае с большим количеством поверхностных атомов можно говорить о дополнительном вкладе в теплоемкость ангармонизма колебаний атомов решетки наряду с фоновым, электронным и др. Превышение теплоемкости углеродных наноматериалов С-С $_0$ и С-Fe над теплоемкостью графита может свидетельствовать о влиянии указанного дополнительного механизма поглощения тепла. В пользу этого предположения говорит тот факт, что значения C_p исследованных материалов при равных температурах тем выше, чем больше удельная поверхность УНМ, а значит и количество поверхностных атомов.

В связи с этим представляет интерес оценка доли избыточной поверхностной энергии в общей внутренней энергии исследованных наноструктур углерода при стандартных условиях. Как известно, понятие внутренней энергии системы вытекает из первых принципов термодинамики. Так, основная термодинамическая функция, характеризующая переход

вещества из одного состояния в другое в границах термодинамической системы, — изменение внутренней энергии ΔU , которое, в соответствии с первым законом термодинамики, при постоянном объеме ($V = \text{const}$) равно количеству тепла, выделяемому или поглощаемому системой:

$$\Delta U = \Delta Q \quad (4)$$

При постоянном давлении ($p = \text{const}$) тепло, которое поглощается или выделяется, равно изменению энтальпии системы или ее внутренней энергии, но за вычетом работы внешних сил по изменению объема:

$$\Delta Q = \Delta H = \Delta U - p\Delta V \quad (5)$$

При этом, если передавать тепло веществу, нагревая его от температуры T_1 до T_2 при постоянном объеме, изменение внутренней энергии $U(T_2) - U(T_1)$ аналогично нагреву при постоянном давлении и приводит к изменению энтальпии системы:

$$\Delta Q = U^0(T_2) - U^0(T_1) = H^0(T_2) - H^0(T_1) \quad (6)$$

Известно, что изменение внутренней энергии ($V = \text{const}$) или энтальпии ($p = \text{const}$) при изменении температуры является теплоемкостью вещества при постоянном объеме или давлении, соответственно:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V; C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (7)$$

Интегрируя (10) в интервале от T_1 до T_2 , получаем:

$$U^0(T_2) - U^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (8)$$

$$H^0(T_2) - H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (9)$$

В нашем случае изолированной термодинамической системой является калориметр с исследуемым веществом (в адиабатическом методе исследования теплоемкости тепловой обмен с окружающей средой отсутствует). Исследуемой величиной, естественно, является теплоемкость при постоянном давлении C_p , интегрируя которую по температуре от 0 до 298,15 К

Таблица 3. Соотношение значений теплоемкостей C_p и C_V (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для графита [24]

T, К	C_p	C_V	C_p/C_V
300	8,561	8,54	1,002
700	18,255	18,09	1,009
1000	21,130	20,81	1,016
1500	23,829	22,71	1,025
1800	23,960	23,22	1,032

получим энтальпию углеродных материалов при стандартных условиях (табл. 2):

$$\int_0^{298,15} C_p(T) dT = H^0(298,15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К}) \quad (10)$$

Следовательно, чтобы перейти к величине энергии, необходимо знать соотношение между C_p и C_V разных наноматериалов и графита, что представляет довольно трудоемкую задачу даже при наличии функции зависимости плотности фононных состояний от энергии для расчета C_{ph} и известной величины электронной теплоемкости γ для расчета электронного вклада C_{el} . Вклад в теплоемкость за счет термического расширения может быть также рассчитан по термодинамически строгой формуле:

$$C_p - C_V = \alpha^2 TV C_\beta \quad (11)$$

где α — коэффициент термического расширения;
 T — температура;
 V — объем вещества;
 C_β — изотермический модуль сжатия.

Однако применение уравнения (11) на практике существенно усложняется отсутствием в распоряжении исследователей температурных зависимостей β и C_β .

Решение такой задачи существенно облегчается при использовании результатов работы [24], где вопрос соотношения C_p и C_V для графита в качестве главной цели работы исследован всесторонне и подробно: C_V рассчитана на основании фононной плотности состояний графита из данных по нейтронному рассеянию при 1800 К; вклад за счет термического расширения получен с применением соотношения (11), а результаты сопоставлены с экспериментами по исследованию C_p графита в широкой облас-

ти температур. Табулированные значения соотношений C_p и C_V при разных температурах приведены в табл. 3. Из данных таблицы следует, что даже на верхней границе наших исследований в 300 К различие в величинах C_p и C_V для графита составляет 0,2%, что ниже погрешности исследования. С физической точки зрения, это соотношение вполне предсказуемо и свидетельствует о том, что подводимое к образцу графита тепло расходуется на возбуждение все более энергетичных типов колебаний, а не на увеличение их амплитуды, что приводило бы к термическому расширению графита. Применительно к нашим целям важно другое: значения C_p и C_V для графита в области температур 0–300 К вполне могут быть приняты одинаковыми с погрешностью не хуже экспериментальной для адиабатического метода исследований теплоемкости. Тогда значения энтальпии $H^0(298,15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К})$ в табл. 2 для исследованных углеродных материалов соответствуют их внутренней энергии при 298,15 К, а различие в величинах стандартных энтальпий УНМ и графита характеризует избыток внутренней энергии наноструктур. Учитывая большую разницу в размерах частиц, которая коррелирует со значительной удельной площадью поверхности УНФ, вполне резонно предположить, что превышение термодинамических функций наноструктур относительно таковых для графита (табл. 2) связано с их избыточной поверхностной энергией. Так, для наноструктуры, полученной на кобальтовом катализаторе (С-Со), площадь поверхности которого $\sim 100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, эта величина составляет $U_{\text{пов}} = 85,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или почти 8% от общего количества внутренней энергии данной наноструктуры. Для материала, полученного с помощью железного катализатора (С-Fe), с удельной поверхностью $S_{\text{пов}} = 250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ величина $U_{\text{пов}}$ еще больше и составляет $176,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или 14% от общей энергии. Переходя к удельным значениям, получим, что поверхностная энергия исследованных нами УНМ при стандартных условиях составляет 0,6 и 0,7 Дж·м⁻² для С-Fe и С-Со соответственно. Близкие значения рассчитанных удельных величин позволяют использовать полученные ре-

зультаты для практических расчетов избыточных энергий аналогичных углеродных наночастиц, имеющих $S_{\text{пов}}$ в интервале 100–300 м² г⁻¹. Для изучения зависимости $U_{\text{пов}}$ от температуры целесообразно провести исследования в области высоких температур, а также расширить круг изучаемых объектов для выведения пусть даже эмпирических соотношений поверхностной энергии и удельной поверхности (как объективного параметра наноразмерности) углеродных наночастиц.

Весьма существенно, что относительно небольшие различия термодинамических характеристик УНФ и графита могут приводить к одновременному формированию различного типа углеродных наночастиц в процессах газофазного синтеза в результате неконтролируемых отклонений температуры, величин и соотношений парциальных давлений компонентов газовой фазы, а также к изменению температурных и концентрационных зависимостей пересыщения газовой фазы. В связи с этим расчеты пересыщения газовой фазы, выполненные на основе термодинамического анализа гетерогенных равновесий в газотранспортных системах с использованием термодинамических функций для конкретного типа наночастиц, а также управление пересыщением как интегральной величиной влияния технологических факторов с учетом кинетических факторов позволят перейти от эмпирических режимов спонтанного роста углеродных наночастиц к их управляемому росту с более совершенными реальными структурами.

Выводы

Впервые методом адиабатической калориметрии в интервале 60–300 К на массивных образцах проведено сравнительное исследование теплоемкости графита и двух наночастиц углерода с различной удельной поверхностью.

Показано, что термодинамические функции углеродных наноматериалов превышают таковые графита, причем различие тем существеннее, чем больше удельная площадь поверхности УНМ.

Впервые проведен расчет избыточной поверхностной энергии исследованных УНМ.

На основе полученных результатов рассчитаны и рекомендованы к практическому использованию значения избыточных удельных поверхностных энергий и основных термодинамических функций исследованных наноструктурных углеродных материалов при стандартных условиях.

Теплоємність графіту та двох наноструктурних вуглецевих матеріалів, отриманих каталітичною конверсією монооксиду вуглецю на каталізаторах із оксидів кобальту та заліза, досліджено в інтервалі 60–300 К адиабатичним методом. Табульовано та рекомендовано для практичного використання значення основних термодинамічних функцій досліджуваних матеріалів за стандартних умов. Порівняння результатів вимірювань свідчить, що теплоємність вуглецевих наноструктур систематично перевищує теплоємність графіту, до того ж різниця тим суттєвіша, чим більша площа поверхні наночастиці. Здійснено оцінку надлишкової поверхневої енергії УНФ, зумовленої зростанням питомої поверхні при переході вуглецю в нанорозмірний стан. Показано, що в інтервалі величин поверхні вуглецевих матеріалів 100–300 м² г⁻¹ значення надлишкової питомої поверхневої енергії на рівні 6–7 Дж м⁻² можна вважати сталими.

Ключові слова: теплоємність, ентальпія, питома поверхня, багатошарові вуглецеві нанотрубки, вуглецеві наночастиці, поверхнева енергія

The heat capacities of graphite and two nanostructured carbon materials obtained by catalytic conversion of carbon monoxide on cobalt oxide and iron oxide catalysts were investigated in the temperature range 60–300 K by the adiabatic method. The values of the main thermodynamic functions of the investigated materials under standard conditions were tabulated and recommended for practical use. A comparison of measured results showed that the heat capacities of carbon nanostructures systematically exceed that for graphite. The larger is the specific surface area of nanoforms, the greater is the difference in heat capacity between the carbon nanostructures and graphite. An assessment of the excess surface energy of the carbon nanoforms caused by the increase in the specific surface as a result of passing into the nanosized state was performed. It is shown that, in the range of the specific surface areas of the carbon materials 100–300 м² г⁻¹, the values of the excess specific surface energy at a level of 6–7 J м⁻² can be assumed to be constant.

Key words: heat capacity, enthalpy, specific surface, multiwall carbon nanotubes, carbon nanoforms, surface energy

1. Smalley R.E. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications. Ed. by Dresselhaus M. S.,

- Dresselhaus G., Avouris P. Berlin: Springer, 2001. — 447 p.
2. *Скорюход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — К.: Академперіодика, 2001. — 180 с.
 3. *Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л.* Кластерные и наноструктурные материалы. — К.: Академперіодика, 2001. — 587 с.
 4. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.С. Роко, В.С. Уильямса, П. Аливасатоса: Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. — 276 с.*
 5. *Reich S., Thomsen C., Maultzsch J.* Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. — Ottawa: John Wiley & Sons Canada, Ltd, 2004. — 224 p.
 6. *Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). Ed. by Popov V.N., Lambin P.* Berlin: Springer, 2006. — 253 p.
 7. *Carbon Nanotubes: Properties and Applications. Ed. by O'Connell.* Brussels: J. Crc. Press Llc, 2006. — 360 p.
 8. *Carbon: The Future Material for Advanced Technology Applications. Ed. by Messina G., Santangelo S.* Berlin: Springer, 2006. — 529 p.
 9. *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications. Ed. by Loiseau A., Launois P., Petit P., Roche S., Salvétat J.-P.* Berlin: Springer, 2006. — 555 p.
 10. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии: Пер. с англ. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.
 11. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 293 с.
 12. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Серия “Синергетика: от прошлого к будущему”. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.
 13. *Раков Э. Г.* Нанотрубки и фуллерены. Серия “Новая университетская библиотека”. — М.: Логос, 2006. — 376 с.
 14. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Ed. by Jorio A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* Berlin: Springer, 2007. — 612 p.
 15. *Литвиненко В.Ф.* Термодинамічні властивості деяких структурних форм вуглецю // Наноструктурное материаловедение. — 2006. — № 1. — С. 9–21.
 16. *Литвиненко В.Ф.* Термодинамічні властивості вуглецевих нанотрубок // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — № 1. — С. 33–41.
 17. *Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes / Hone J., Batlogg B., Benes Z. et al. // Science. — 2000. — V. 289. — P. 1730–1733.*
 18. *CODATA recommended Key values for thermodynamics // J. Chem. Thermodyn. — 1976. — V. 8. — P. 603.*
 19. *Гарбуз В.В., Захаров В.В.* Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // Наноструктурное материаловедение. — 2006. — № 2–4. — С. 102–112.
 20. *Термодинамические свойства нанокристаллических и микронных порошков 2H-WS₂ при низких температурах / В.Б. Муратов, Л.М. Куликов, Н.Б. Кёниг, В.В. Захаров // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — № 1. — С. 3–13.*
 21. *Теплоемкость диборида циркония и моноборида молибдена при низких температурах / Туров В.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. и др. // Ин-т проблем материаловедения АН УССР. — К., 1986. — 14 с. — Деп. в ВИНТИ 20.06.86. № 3657-B86.*
 22. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочн. изд. В 4 т. // Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А.Медведев и др. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1978. — Т. II, кн. 1. — 440 с.*
 23. *Selected values of the thermodynamic properties of elements / Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. — Metal Park: Amer. Soc. for Metals, 1973. — 1434 p.*
 24. *Butland A.T.D., Maddison R.J.* The specific heat of graphite: an evaluation of measurements // J. Nucl. Mater. — 1973/1974. — V. 49. — P. 45–56.