

# ФУЛЛЕРЕНА, НАНОТРУБКИ

---

УДК 536.4/7; 541.113; 546.26

**В. Ф. Литвиненко**

Інститут проблем матеріалознавства НАН України  
03142 Київ, вул. Кржижанівського, 3, Україна, МСП  
e-mail: bas@ipms.kiev.ua

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

---

**Ключові слова:** вуглець, вуглецеві одношарові нанотрубки, вуглецеві багатшарові нанотрубки, термодинамічні властивості, теплоємність, ентальпія, ентропія, зведена енергія Гіббса.

*Проаналізовано опубліковані результати досліджень теплоємності вуглецевих одно- та багатшарових нанотрубок. Обговорено фактори, що впливають на результати термодинамічних досліджень вуглецевих нанотрубок. На основі найнадійніших значень теплоємності розраховано і наведено основні термодинамічні функції цих форм вуглецю в інтервалі температур 0—300 К. Підкреслено необхідність уточнення апробованими методами калориметрії значень теплоємності вуглецевих нанотрубок за температури понад 200 К.*

### Вступ

Вуглецеві нанотрубки були відкриті в 1991 р. японським ученим С. Іджима [1] завдяки використанню нових досягнень у розвитку електронної мікроскопії. Вони мають унікальні електричні та механічні властивості, які залежать від атомної структури поверхні та діаметра трубки, і розглядаються багатьма науковими групами як дуже перспективні матеріали для нанотехнологій [2—4]. Ця алотропна форма вуглецю нагадує скручений у циліндр без шову один графітовий шар (одношарові нанотрубки, ОНТ) або кілька графітових шарів (багатшарові нанотрубки, БНТ). Шари трубки — гексагональні сітки з вуглецю, розташовані приблизно на тій самій відстані між собою, що й у графіті (0,34 нм). Взаємна орієнтація гексагональної сітки і поздовжньої осі нанотрубки характеризує скрученість вузлових ліній вуглецю, їх гвинтовий крок на циліндричній поверхні нанотрубки. Ця характеристика отримала назву хіральності. Величина хіральності виражається двома цілими числами  $(m, n)$ , які вказують на місцезнаходження того гексагону сітки, який у результаті скручування збігається з гексагоном  $(0, 0)$  на початку координат.

© В. Ф. ЛИТВИНЕНКО, 2008

Хіральність нанотрубки можна точно визначити також через кут менший за  $60^\circ$  між віссю нанотрубки та напрямком, у якому сусідні шестикутники мають спільну сторону, і довжиною кола циліндра. Діаметр одношарової нанотрубки залежить від її хіральності:

$$D = \frac{3d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 - mn},$$

де  $d_0 = 0,142$  нм — відстань між атомами в гексагональній сітці шару графіту.

Серед великої різноманітності одношарових нанотрубок виділяються два типи:  $(n, n)$  — зубчастий чи крісло,  $(m, 0)$  або  $(0, n)$  — зигзаг. Такі трубки ахіральні, в них вузли сітки утворюють паралельні до осі лінії у випадку  $(n, n)$  або замкнуті паралельні кільця, перпендикулярні до осі, у випадках  $(m, 0)$  та  $(0, n)$ .

Нанотрубки з різними трубками  $(m, n)$  — це полімери різної будови, тому їх електричні властивості також різні: металічні або напівпровідникові. Середній діаметр одержуваних ОНТ становить 1,2 нм, але він може значно змінюватися, при цьому трубки не завжди досконало циліндричні. Наприклад, трубки  $(20, 20)$  уже схильні прогинатися під власною масою.

У зв'язку з тим, що електричні та коливальні властивості нанотрубки залежать від її хіральності, можна очікувати, що їх теплоємність буде помітно відрізнятися за низьких температур, коли проявляється квантова природа, та стане близькою за середніх і високих.

Необхідність знання термодинамічних властивостей вуглецевих нанотрубок обумовлена як науковим інтересом до нової алотропної форми вуглецю з широкою гамою фізико-хімічних властивостей, так і значними перспективами щодо застосування як нових наноструктурних функціональних матеріалів різноманітного призначення.

Нанотрубки поряд з фулеренами стали об'єктами, з якими пов'язані нові сучасні методи досліджень, прогнозування будови та властивостей макромолекул, твердого тіла, ансамблів частинок. Для пізнання природи нанотрубок, розробки ефективних методів їх синтезу та практичного застосування необхід-

но мати надійні значення їх основних термодинамічних властивостей. Достовірні термодинамічні дані, які визначаються хімічним складом і структурою досліджуваних об'єктів, можуть бути одержані апробованими методами на достатньо повно атестованих калориметричних зразках. Особливості будови, гомогенність і чистота вуглецевих нанотрубок суттєво залежать від процесів синтезу, очищення та їх зберігання [2, 5—7]. Синтезовані різними методами чи навіть одним і тим самим методом у неконтрольованих фізико-хімічних умовах або з невеликою відмінністю параметрів процесу синтезу нанотрубки досить часто суттєво відрізняються за геометричними розмірами (діаметр, довжина), кількістю шарів у кожній трубці, формою, структурою зразків, наявністю домішок інших вуглецевих наноструктур, використаних каталізаторів чи абсорбованих унаслідок великої питомої поверхні трубок інших хімічних елементів або сполук під час синтезу та очищення.

Успіхи в синтезі переважно структурно-однорідних вуглецевих нанотрубок, в достатній для калориметричних досліджень кількості [8—13], дали можливість експериментально дослідити термодинамічні властивості нанотрубок.

Метою цього огляду є аналіз та узагальнення відомих до середини 2006 р. термодинамічних досліджень одношарових і багатшарових вуглецевих нанотрубок. Роботи з визначення ентальпії утворення вуглецевих нанотрубок узагалі відсутні.

### **Теплоємність вуглецевих одношарових нанотрубок**

Теплоємність ОНТ і БНТ, переважно в області низьких і середніх температур, досліджували чотири групи учених [14—20], що порівняно з вивченням термодинамічних властивостей „звичайних” речовин свідчить про значну інтенсивність таких досліджень.

У більшості робіт використовували малі наважки нанотрубок ( $\sim 1$ —10 мг) і калориметричні пристрої, спеціально розроблені для мініатюрних зразків, і які працюють за мето-

дом термічної релаксації (ТР) [22—24]. При виготовленні мікрокалориметрів часто застосовуються технології виробництва модулів інтегральних схем. Зразок закріплюють на платформі калориметричної комірки за допомогою теплопровідних мастил, індієвого припою або отримують на місці (наприклад, методом осадження з газової фази). У методі ТР для нагрівання зразка енергія подається у вигляді електричних імпульсів прямокутної форми з періодом у декілька секунд. Після увімкнення та вимкнення нагрівача калориметр переходить (релаксує) до нового теплового рівноважного стану з фіксованим температурним кроком  $\Delta T \leq 5\%$ . Для одержання коректних значень теплоємності необхідно, щоби температура калориметричної комірки змінювалася у часі експоненційно. Це досягається при монтажі та налагодженні приладу, що забезпечує теплообмін між різними його частинами у такий спосіб, щоби зразок — калориметрична комірка (іншими словами, доповнення зразка, а саме: платформа, нагрівач, термометри, проводи) урівнювалися значно швидше, ніж калориметрична комірка — її оточення (баня або мідний блок). Визначення теплоємності зразка включає п'ять окремих вимірювань: сталого часу релаксації, коефіцієнта теплопередачі (теплоопору) комірки — її оточення, теплоємності комірки без зразка, теплоємності зразка і комірки, маси або об'єму зразка.

Вимірювання методом ТР теплоємності за постійного тиску є перспективним і оперативним для малих зразків, але часто залишається без відповіді питання щодо точності, яка залежить як від конструкції відповідних мікрокалориметрів, так і від прецизійності використаних методик. Розробники методу ТР [22] вказують, що можна вимірювати теплоємність зразків масою до 1 мг ( $C_p \sim 0,05$  мкДж·К<sup>-1</sup>) в інтервалі температур 1—35 К з відносною похибкою 1%. На нашу думку, це занадто оптимістична оцінка. Наприклад, у праці [24] наведено експериментальні оцінки похибок одержуваних значень  $C_p$  на мікрокалориметрі, що працює за методом ТР, за температур 1,7—525 К на зразках — плівках із золота різної тов-

щини (а отже, і маси): відносна похибка становила менше 3% в усьому інтервалі температур для зразка масою 44 мг і понад 20% — за температур нижчих за 50 К для зразка масою 1 мг.

Точність вимірювання теплоємності мікрокалориметром Р650 системи PPMS (Physical Property Measurement System) фірми QD (Quantum Design) в інтервалі 1,9—400 К менша за 2% для типових зразків масою 20 мг і менша за 5% для зразків 1—500 мг [25]. Слід зазначити, що точність калориметрів, які працюють за методом ТР, залежить від маси і теплопровідності зразка.

Основні особливості синтезу та використання калориметричних зразків і методів вимірювання  $C_p$  наведено в табл. 1.

Майже всі одержані експериментально значення теплоємності одно- і багатошарових нанотрубок [14—20] наведено лише в графічному вигляді, де невизначеність значень  $C_p$  часто становить декілька відсотків за температур понад 150 К і десятки відсотків при  $T < 75$  К.

Для зіставлення й аналізу графічних результатів зазначених праць попередньо проводили ретельне оцифрування різнотипних графіків, тобто переходили від графічної форми даних до табличної.

За даними праці [14], зразки ОНТ і БНТ кріпили до сапфірової платформи мікрокалориметра невеликою кількістю вакуумного мастила. В отримані значення  $C_p$  вносили поправки на недостатню теплопровідність системи: зразок — платформа, що викликала пористість зразка.

Автори праці [15] досліджували теплоємність ОНТ в мікрокалориметрі системи QD PPMS в інтервалі 2—300 К. За їх оцінкою, неточність одержаних результатів становила не більше декількох відсотків. Зафіксовано значний вплив адсорбованого гелію — теплообмінного газу за температур 2—20 К. Значення теплоємності зростають більше ніж у 2 рази за температур, близьких до 10 К. Внески в одержувані значення теплоємності дають також адсорбований гелій і супутні процеси сорбції-десорбції. Для перевірки значень  $C_p$ , одержаних у разі повільного темпу охолодження,

Таблиця 1. Дослідження тепломності вуглецевих нанотрубок

Тип трубки	Характеристика	Метод дослідження	Інтервал температури $T$ , К	Літературне джерело
ОНТ	Лазерний [8] та електродуговий методи синтезу, каталізатор Co/Ni або Y/Ni. Синтезований матеріал очищали нагріванням при 1270 К у вакуумі протягом 30 хв. За результатами ЕПМ ВРЗ* — закристалізовані ОНТ у вигляді джгутів з ~100 паралельних трубок діаметром ~1,3 нм. Зразки масою 10 — 20 мг одержували пресуванням (~100 МПа) порошку у вигляді циліндричних таблеток діаметром ~3,2 мм	ТР	0,6–210	[14]
ОНТ	Лазерний синтез у печі з $T=1370$ К, каталізатор Ni/Co. Далі — обробка кислотою для видалення каталізатора та аморфного вуглецю, фільтрування, промивання, висушування, стулення в 2 гранули ( $3 \times 3 \times 1$ мм <sup>3</sup> ) і нагрівання при 1470 К у вакуумі. Зразки аналізували методами рентгенівської дифракції, ЕПМ ВРЗ, рентгенівської спектроскопії енергетичних втрат. ОНТ утворювали закристалізовані джгути (гексагональна структура), середній діаметр ОНТ 1,25 нм. Домішок Ni/Co ~2 % (атомна частка). Після аналізів зразки відпалювали при 570 К (3 дні) у динамічному вакуумі для вилучення атмосферних домішок і зберігали до початку вимірювання $C_p$ у вакуумі декілька хвилин. Маса зразків — 9,5 і 2,5 мг	ТР	2–300	[15]
ОНТ	Зразок масою 45 мг з пучків ( $40 \pm 10$ ) трубок у вигляді декількох плівок площею ~1 см <sup>2</sup> одержали так само, як і в праці [15], потім обмазували Ariezon-N (~30 мг) для захисту від забруднень повітрям і водою при перенесенні з боксу, заповненого азотом, у криостат та покращення теплового контакту за дуже низьких температур	ТР	0,1–7	[16]
ОНТ	Електродуговий синтез, каталізатор Co/Ni. Продукт синтезу обробляли толуолом, кислотою; потім — термоокиснення на повітрі, дегазація у вакуумі за високих температур	ДСК	199–483	[17]
БНТ	Синтезували електродуговим методом з мідним катодом, що охолоджується водою, і графітовим анодом (діаметр – 1,25 см) при тиску гелію 80 кПа. Одержаний продукт прогрівали 30 хв на повітрі при 870 К для вигорання супутніх компонентів. Зразки охарактеризовані за допомогою ЕПМ ВРЗ: трубки були типово багат шарові із зовнішнім діаметром 10–20 нм і завдовжки > 0,01 мм	ТР	0,6–210	[14]
БНТ	Синтез — методом осадження з парової фази на підкладку [21], де БНТ виростали перпендикулярно до неї, середня відстань між ними ~100 нм, висота ~2 мм, що спостерігали в ЕПМ ВРЗ і електронному силовому мікроскопі. Більшість трубок мали діаметр 20–40 нм, середній зовнішній діаметр ~30 нм; 10–30 шарів залежно від зовнішнього діаметра. Зразки, одержані зіскобленням з підкладки, — пучки БНТ завдовжки 1–2 мм, з поперечником у $10^{-10}$ — $10^{-8}$ м <sup>2</sup> . Заповнення пучків нанотрубками ~1,5 %. Маса зразків ~ $10^{-6}$ мг	МК	10–300	[18]
БНТ	Електродуговий синтез. Склад і структуру зразка досліджували мікрофотографічними та спектральними методами	АК ДСК	6–350 300–670	[19]
БНТ	Синтез — методом хімічного осадження з парової фази (ксилон та фероцен), упорядковані пучки завдовжки ~3 мм. Середня відстань між осями сусідніх нанотрубок ~50 нм, діаметр — 20–30 нм, кожна трубка мала 15–25 шарів. Домішка каталізатора в порожнинах нанотрубок ~1 % (атомна частка). Зразок БНТ масою 2,2 мг мав форму циліндра діаметром 3 мм і висотою ~3 мм	ТР	1,8–250	[20]

\* ЕПМ ВРЗ — електронний просвічуючий мікроскоп високої роздільної здатності.

і мінімізації впливу гелію за температур, нижчих за 25 К, були виконані повторні вимірювання теплоємності ОНТ у разі швидкого охолодження: результати практично збіглися [15].

У праці [16] дослідження теплоємності ОНТ на зразках, одержаних так само, як і в праці [15], розширено до температури 0,1 К. Зважаючи на велику сорбувальну вільну здатність вуглецевих наноструктур, у тому числі й нанотрубок, до складових повітря ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ...) та гелію [26—29], значну увагу було приділено впливу сорбованих газів, особливо гелію, на одержувані значення теплоємності ОНТ. Результати дослідження свідчать, що за таких забруднень значення  $C_p$  при 0,15—10 К у декілька разів перевищують теплоємність десорбованого зразка. У працях [15, 16] відзначається, що десорбція гелію відбувається при нагріванні зразків до 30 К у високому вакуумі.

Наявність феромагнітних домішок (залишки каталізаторів) чітко проявилася на температурній залежності  $C_p$  при  $T < 1$  К. За оцінками їх внеску в теплоємність домішки становили 0,1—1,0 % (атомна частка) кобальту [16], ~2 % (атомна частка) нікелю [15].

Значення теплоємності ОНТ, одержані у працях [15, 16], добре узгоджуються при 2 К, але за температур від 2 К до 4—5 К описуються різними функціями: у праці [15] майже лінійною, [16] — сумою кубічного і сублінійного за температурою членів:  $C_p = 0,043 T^{0,62} + 0,035 T^3$  (0,1—4,5 К).

Теплоємність ОНТ і продукту електродугового синтезу, з якого було виділено ОНТ, досліджена в інтервалі 193—505 К методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) [17]. Експериментальні дані, отримані в результаті трьох серій вимірювань кожного зразка, описані квадратичними за температурою тричленами. Теплоємність ОНТ при 199—483 К:  $C_p = - (0,41894 \pm 0,0196) + (5,18 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T - (2,39 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} T^2$ , Дж·(г·К)<sup>-1</sup>.

Теплоємність ОНТ, одержана авторами праці [17], у 3 рази менша, ніж для первинного продукту синтезу. На нашу думку, це обумовлено відносним збільшенням забруднен-

ня зразка кобальтом/нікелем під час одержання його з продукту електродугового синтезу, коли було екстраговано фулерени, видалено аморфний і деякі інші форми вуглецю, частково каталізатор і виконано десорбцію. Важливість знання хімічного складу калориметричного зразка для трактування результатів вимірювання  $C_p$  є безсумнівною.

На рис. 1 наведено результати дослідження теплоємності вуглецевих ОНТ, що отримані різними групами вчених [14—17]. В інтервалі 30—120 К величини  $C_p$  ОНТ з праць [15, 16] узгоджуються задовільно, але за температур понад 150 К результати дуже розходяться. Такі розбіжності, ймовірно, пов'язані з наявністю в зразках різних хімічних домішок, інших наноструктур, дефектів і систематичних похибок при вимірюванні  $C_p$  на різних калориметрах. З наведених результатів найнадійнішими можна вважати значення  $C_p$  ОНТ з праці [15], беручи до уваги повноту атестації досліджених зразків і калориметрів.

На основі експериментальних значень  $C_p$  [15] нами розраховано основні термодинамічні характеристики вуглецевих ОНТ в інтервалі 0—300 К: теплоємність  $C_p(T)$ , ентропію  $S(T)$ , зведену енергію Гіббса  $(G-H_0)/T$ , ентальпію  $H(T)-H(0) = H_0$  (табл. 2). Розрахунки виконано

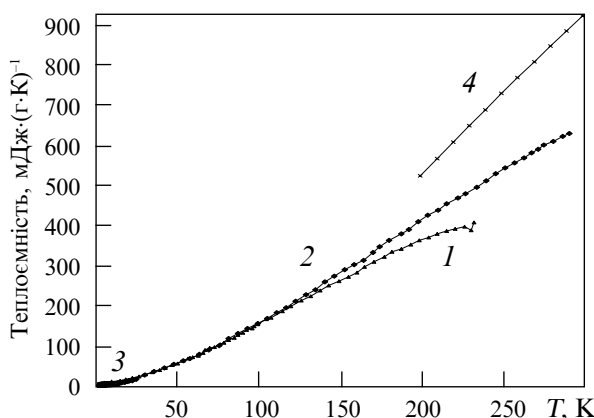


Рис. 1. Експериментальна температурна залежність теплоємності вуглецевих ОНТ за різними літературними джерелами: 1 — [14]; 2 — [15]; 3 — [16]; 4 — [17]

Таблиця 2. Термодинамічні функції вуглецевих ОНТ (в розрахунку на 1 моль атомів С).

$T$ , К	$C_p(T)$ Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	$S(T)$ Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	$-(G-H_0)/T$ Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	$H(T)-H(0)$ Дж·моль <sup>-1</sup>
0	0	0	0	0
10	0,036	0,007	0,002	0,054
20	0,132	0,058	0,015	0,857
30	0,266	0,146	0,043	3,090
40	0,432	0,265	0,083	7,283
50	0,627	0,415	0,134	14,07
100	1,891	1,670	0,552	111,8
150	3,378	3,859	1,262	389,6
200	4,874	7,087	2,292	958,9
250	6,338	11,42	3,665	1938
298,15	7,844	16,65	5,325	3375
300	7,904	16,87	5,396	3442

за апробованою методикою обробки експериментальних даних з низькотемпературної теплоємності [33, 34]: за програмами згладжування первинних значень  $C_p$ , наступною апроксимацією залежності теплоємності від температури степеневими поліномами та відомими термодинамічними співвідношеннями між наведеними в табл. 2 і 3 функціями.

Похибки значень  $C_p$  у табл. 2, згідно з оцінками, становлять 3—18% за температур 120—300 К і 4—8% за температур, нижчих 100 К.

Температурна залежність теплоємності БНТ, одержана у праці [14], практично збігається з такою для ОНТ цієї ж праці, тільки за температур, нижчих ніж 50 К, спостерігається часткове збільшення експериментальних значень  $C_p$  для одношарових нанотрубок.

У праці [18] методом модуляційної калориметрії МК [30—32] вивчено теплоємність вуглецевих БНТ [21] на пучках трубок завдовжки 1—2 мм, поперечним перетином  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  мм<sup>2</sup>, масою трохи більшою за  $10^{-6}$  мг. Контрольні вимірювання на створеному приладі теплоємності чистої платини на зразках з тонкого дроту показали, що відхилення результатів від стандартних даних не перевищують 5% у температурному інтервалі 10—300 К. Слід зауважити, що тепло- та електропровідність платини й вуглецевих нанотрубок дуже відрізняють-

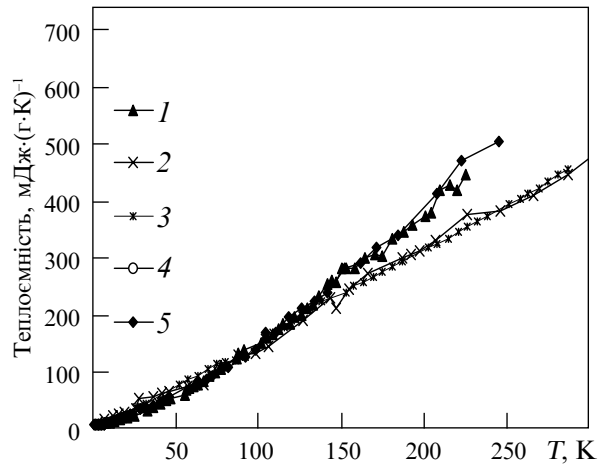


Рис. 2. Експериментальна температурна залежність теплоємності вуглецевих БНТ за різними літературними джерелами: 1 — за даними [14]; 2, 3 — різні серії вимірювання [18]; 4 — за даними [19]; 5 — за даними [20]

ся, і модуляційний метод більше придатний для дослідження електропровідних речовин. Одержана авторами праці [18] температурна залежність теплоємності БНТ (рис. 2), по суті, лінійна в дослідженому інтервалі температур (10—300 К).

Автори праці [19] досліджували теплоємність БНТ у вакуумному адіабатичному калориметрі (АК) та високоточному динамічному калориметрі, які характеризуються похибками вимірювання  $C_p$  за гелієвих температур  $\pm 2\%$ , в інтервалі 40—80 К —  $\pm 1,5\%$ . Теплоємність БНТ монотонно збільшується із підвищенням температури в інтервалі 6—560 К і не має ніяких аномальних змін чи особливостей. При  $T=560$  К і вище значення теплоємності стає практично сталим. З даних теплоємності розраховано основні термодинамічні функції в області (0, 670 К), але, на жаль, вони не наведені у праці [19]. Для апроксимації  $C_p$  до  $T \rightarrow 0$  К використано відоме рівняння Дебая, для якого параметри були підібрані так, щоби воно описувало теплоємність БНТ в області 0—15 К з похибкою не більше як 2%. У результаті отримано стандартні значення основних термодинамічних функцій вуглецевих нанотрубок при

298,15 К:  $C_p^0 = 0,7339 \text{ Дж}\cdot(\text{г}\cdot\text{К})^{-1}$ , ентальпії  $H^0(298) - H^0(0) = 93,58 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , ентропії  $S^0 = 0,5254 \text{ Дж}\cdot(\text{г}\cdot\text{К})^{-1}$  [19].

Теплоємність впорядкованих БНТ завдовжки  $\sim 3 \text{ мм}$  досліджували автори праці [20] на калориметрі системи QD PPMS у режимі охолодження від 250 до 1,8 К за тиску  $10^{-3} \text{ Па}$ . Зразки закріплювали на платформі мікрокалориметра вакуумним мастилом. Для зменшення систематичних похибок було розроблено методику введення поправок на основі вимірної теплоємності чистої міді (99,999 %) в інтервалі 1,8—300 К і надійних літературних даних. Температурна залежність теплоємності БНТ в інтервалі 40—250 К була майже лінійною [20].

Результати досліджень температурних залежностей теплоємності вуглецевих багатшарових нанотрубок різними групами вчених наведено на рис. 2. На відміну від розбіжностей значень  $C_p$ , які спостерігаються для ОНТ, значення теплоємності БНТ у працях [14, 19, 20] задовільно узгоджуються між собою. Як виняток, лише результати праці [18] за температур, нижчих за  $\sim 70 \text{ К}$ , лежать вище, а при  $T > 140 \text{ К}$  — значно нижче від значень  $C_p$ , отриманих авторами зазначених праць. На нашу думку, такі відхилення, як і лінійна залежність  $C_p$  в інтервалі 10—300 К [18], обумовлені недоопрацюванням модуляційного методу для наногравиметричних зразків з нанотрубок.

У табл. 3 представлено отримані на основі даних [14, 19, 20] термодинамічні характеристики БНТ, одержані за тією ж методикою розрахунку, що й у випадку ОНТ.

Згідно з оцінками похибки значень  $C_p$  у табл. 3 становлять 3—8 % в інтервалі 50—300 К і  $\sim 11 \%$  за температур нижче 40 К.

На рис. 3 наведено одержані залежності теплоємності вуглецевих ОНТ і БНТ у порівнянні з такими для графіту [35, 36] та фулеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  у кристалічному стані [37, 38]. В усіх цих формах вуглецю атоми утворюють різні гексагональні поверхні, з деякою кількістю пентагонів у фулеренах і нанотрубках, з сильними  $sp^2$  зв'язками. У цих структурах шари зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсови-

Таблиця 3. Термодинамічні функції вуглецевих БНТ (в розрахунку на 1 моль атомів С)

T, К	$C_p(T)$ , Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	S(T), Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	$-(G-H_0)/T$ , Дж·(моль·К) <sup>-1</sup>	$H(T)-H(0)$ , Дж·моль <sup>-1</sup>
0	0	0	0	0
10	0,036	0,009	0,002	0,068
20	0,128	0,058	0,016	0,840
30	0,250	0,132	0,042	2,707
40	0,399	0,224	0,076	5,935
50	0,571	0,331	0,116	10,77
100	1,657	1,042	0,390	65,18
150	2,957	1,955	0,756	179,9
200	4,430	3,002	1,184	363,6
250	6,274	4,178	1,663	628,9
298,15	8,799	5,485	2,171	988,0
300	8,929	5,540	2,192	1004

ми силами. У графіті й окремих БНТ контакт між шарами поверхневий, в кристалічних ОНТ, БНТ (між різними нанотрубками) і фулеренах — лінійний і точковий. Структурні особливості форм вуглецю тісно взаємопов'язані з характером зв'язків між атомами в них, що відображається в їх енергетичних спектрах. Теплоємність — інтегральний образ сумарного енергетичного спектра речовини і виражається через густину енергетичних станів [39]. У зв'язку з цим у працях [14—16, 20] приділено значну увагу конкретним теоретичним моделям щодо температурних залежностей тепло-

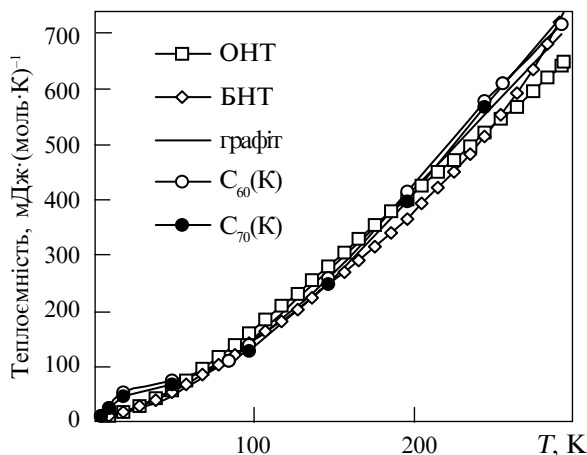


Рис. 3. Температурні залежності теплоємності різних вуглецевих форм

ємності вуглецевих нанотрубок. За низьких температур збуджуватимуться переважно слабкі міжатомні зв'язки, за вищих — сильні зв'язки. Структурні особливості графіту і фулереноподібних форм вуглецю проявляються найбільше в характері зміни теплоємності при низьких температурах і нівелюються за високих, де енергетичний спектр стає практично безперервним.

Як видно з рис. 3, теплоємність вуглецевих ОНТ і БНТ відносно близька до такої для графіту та фулеренів. Найбільша різниця між теплоємністю графіту, фулеренів і БНТ спостерігається за температур, близьких до 200 К, між графітом, фулеренами і ОНТ — при 300 К, а між ОНТ та БНТ — як при ~200 К, так і при ~300 К, з інверсією. Останні відмінності суперечать результатам [14], які одержані на одному і тому самому калориметрі за однаковою методикою. Очевидно, потрібні подальші дослідження  $C_p$  вуглецевих нанотрубок, насамперед за температури і понад 200 К, для знання більш точних значень їх термодинамічних характеристик і зняття наявних розбіжностей між різними експериментами та теорією.

Принагідно можна зауважити також щодо необхідності дослідження теплоємності фулеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  за температур нижче 60 К з урахуванням реального існування процесів сорбції-десорбції гелію в калориметричній комірці.

## Висновки

На основі аналізу сучасних літературних даних розраховано та рекомендовано найнадійніші значення основних термодинамічних функцій одно- та багатощарових вуглецевих нанотрубок в інтервалі температур 0—300 К. Необхідно подальше уточнення теплоємності ОНТ і БНТ за температур вище 200 К надійними апробованими методами.

Проаналізовані опубліковані на сьогоднішній день результати досліджень теплоємності вуглецевих одно- і багатощарових нанотрубок. Обсудаются

факторы, влияющие на результаты термодинамических исследований углеродных нанотрубок. На основе наиболее надежных значений теплоемкости рассчитаны и приведены основные термодинамические функции этих форм углерода в интервале температур 0—300 К. Отмечена необходимость уточнения апробированными методами калориметрии значений теплоемкости углеродных нанотрубок при температурах выше 200 К.

**Ключевые слова:** углерод, углеродные однослойные нанотрубки, углеродные многослойные нанотрубки, термодинамические свойства, теплоемкость, энтальпия, энтропия, приведенная энергия Гиббса.

The results of researches of single-wall and multiwall carbon nanotubes heat capacity were analysed at the present time. The factors influencing the results of thermodynamic studies of carbon nanotubes are discussed. The fundamental thermodynamic functions of these carbon nanotubes were calculated and given in the interval temperatures 0-300 K on a base most reliable values of heat capacity. The necessity of accurate definition of behaviour of carbon nanotubes heat capacity were designed at temperatures above 200 K by approved methods.

**Keywords:** carbon, single-wall carbon nanotubes, multiwall carbon nanotubes, thermodynamic functions, heat capacity, enthalpy, entropy, reduced Gibbs energy.

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. — 1991. — **354**. — P. 56—57.
2. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. — New York: Academic Press., 1996. — 922 p.
3. Бугаченко Ф. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям Нового века // Успехи химии. — 2003. — **72**, №5. — С. 419—437.
4. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов и др. — Киев: АДЕФ-Украина, 2001. — 148 с.
5. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. — 1997. — **167**, №9. — С. 945—972.
6. Carbon nanotubes / Ed-s M. S Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. — Berlin: Springer, 2000. — 462 p.
7. Шнак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы. — Киев; Академперіодика, 2001. — 588 с.
8. Thess A., Lee R., Nikolaev P., et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // Science. — 1996. — **273**, N5274. — P. 483—487
9. Pan Z. W., Xie S. S., Chang B. H., et al. Very long carbon nanotubes // Nature. — 1998. — **394**, N6694. — P. 631—632.
10. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2000. — **69**, №1. — С. 41—59.



11. *Zhand X. F., Cao A. V., Wei B. Q., et al.* Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — **362**. — P. 285—290.
12. *Zhu H. W., Xu C. L., Wu D. H., et al.* Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands // *Science*. — 2002. — **296**, N5569. — P. 884—886.
13. *Vajtai R., Wei B. Q., Ajayan P. M.* Controlled growth of carbon nanotubes // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2004. — **362**, N1823. — P. 2143—2160.
14. *Mizel A., Benedict L. X., Cohen M. L., et al.* Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes // *Phys. Rev. B.* — 1999. — **60**, N5. — P. 3264—3270.
15. *Hone J., Batlogg B., Benes Z., et al.* Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes // *Science*. — 2000. — **289**. — P. 1730—1733.
16. *Lasjaunias J. C., Biljakovic K., Benes Z., et al.* Low-temperature specific heat of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* — 2002. — **65**, N11. — P. 113409—113412.
17. *Харин А. А., Архангельский И. В., Тарасов Б. П., Мурадян В. Е.* Определение температурной зависимости теплоемкости одностенных нанотрубок // *Материалы Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальной наукам “Ломоносов — 2005”.* Секция “Химия”. (12—15 апреля 2005 г.) — М.: МГУ, 2005. — Том 2. — С. 213.
18. *Yi W., Lu L., Dian-lin Z., et al.* Linear specific heat of carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* — 1999 — **59**, N14. — P. R9015—R9018
19. *Белоусов В.П., Смирнова Н.Н., Маркин А.В.* Термодинамические свойства фуллереноподобных наноструктур в области от  $T \rightarrow 0$  до 670 К и стандартном давлении // *ICHMS'2003: VIII Intern. Conf. “Hydrogen Mater. Sci. and Chem. of Carbon Nanomaterials”* (Sudak, Ukraine, September 14—20, 2003). — Kiev: IHSE, 2003. — P. 668—669.
20. *Masarapu C., Henry L. L., Wei Bingging.* Specific heat of aligned multiwalled carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2005. **16**, N9. — P. 1490—1494.
21. *Pan Z. W., Xie S. S., Chang B. H., et al.* Very long carbon nanotubes // *Nature (London)*. — 1998. — **398**, N6694. — P. 631—632.
22. *Bachmann R., DiSalvo F. J., Geballe T. H., et al.* Heat capacity measurements on small samples at low temperatures // *Rev. Sci. Instrum.* — 1972. — **43**, N2. — P. 205—214.
23. *Denlinger D. W., Abarra E. N., Allen K., et al.* Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1,5 to 800 K // *Ibid.* — 1994. — **65**, N4. — P. 946—959.
24. *Revaz B., Zink B. L., Hellman F.* Si-N membrane-based microcalorimetry: Heat capacity and thermal conductivity of thin films // *Thermochim. Acta.* — 2005. — **432**. — P. 158—168.
25. *Integrated PPMS measurement application for heat capacity* // <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/heat.pdf>
26. *Maniwa Y., Kumazawa Y., Saito Y., et al.* Anomaby of X-ray diffraction profile in single-walled carbon nanotubes // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1999. — **38**, Part 2, N6A/B. — P. L668—L670.
27. *Teizer W., Hallock R. B., Dujardin E., Ebbesen T. W.* He desorption from single wall carbon nanotube bundles: A one-dimensional adsorbate // *Phys. Rev.Lett.* — 1999. — **82**, N26—28. — P. 5305—5308.
28. *Cole M. W., Crespi V. H., Stan G., et al.* Condensation of helium in nanotube bundles // *Ibid.* — 2000. — **84**, N17. — P. 3883—3886.
29. *Елецкий А. В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *УФН.* — 2004. — **174**, №11. — С. 1191—1231.
30. *Corbino O. M.* Thermische Oszillationen wechselstromdurch flossener Lampen mit dunner Fagen // *Phys. Z.* — 1910. — **11**. — S. 413—417.
31. *Крафтмахер Я.А.* Модуляционный метод измерения теплоемкости // *Журн. прикл. механики и техн. физики.* — 1962. — №5. — С. 176—179.
32. *Lu L., Yi W., Zhang D. L.*  $3\omega$  method for specific heat and thermal conductivity measurements // *Rev. Sci. Instrum.* — 2001. — **72**, N7. — P. 2996—3003.
33. *Туров В. П., Болгар А. С., Блиндер А. В. и др.* Теплоемкость диборида циркония и моноборида молибдена при низких температурах // *Ин-т проблем материаловедения АН УССР.* — Киев, 1986. — 14 с. — Деп. в ВИНТИ 20.06.86 №3653-B86.
34. *Болгар А. С., Крикля А. И., Суодис А. П., Блиндер А. В.* Низкотемпературная теплоемкость сесквикарбидов празеодима, неодима и самария // *Журн. физ. химии.* — 1998. — **72**, № 4. — С. 439—443.
35. *Маркелов Н. В., Волга В. И., Бучнев Л. М.* Термодинамические функции монокристаллического графита в интервале температур 0—3000 К // *Журн. физ. химии.* — 1973. — **47**, № 7. — С. 1824—1827.
36. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 4 т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.* — М.: Наука, 1979. — Т. 2, Кн. 2 — 344 с.
37. *Дикий В. В., Кабо Г. Я.* Термодинамические свойства фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  // *Успехи химии.* — 2000. — **69**, № 2. — С. 107—117.
38. *Литвиненко В. Ф.* Термодинамічні властивості деяких структурних форм вуглецю // *Наноструктурное материаловедение.* — 2006. — № 1. — С. 9—21.
39. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. — М.: Мир, 1975. — 382 с.