

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОФОРМ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО И КУБИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Васильев А.А.⁽¹⁾, Муратов В.Б.⁽²⁾

⁽¹⁾Национальный Технический Университет Украины «КПИ», Украина, 03056, г. Киев, пр. Победы 37, o.vasiliev@ipms.kiev.ua

⁽²⁾Институт проблем материаловедения НАН Украины, Украина, 03680, Киев-142, ул. Кржижановского 3, bas@ipms.kiev.ua

Вопрос о соотношении теплоемкости наночастиц и соответствующих крупнокристаллических (в дальнейшем массивные, от англ. *bulk*) аналогов веществ играет важную роль, как в фундаментальном так и в прикладном отношении. При этом особый интерес представляет влияние особенностей структуры. Значительными препятствиями решению этого вопроса есть структурная инвариантность наночастиц большинства веществ. Перспективным в этом плане представляется изучение теплоемкости нанопроизводных углерода, поскольку их у него несколько (фуллерены, нанодIAMAZы, нановолокна, аморфные наночастицы) и физико-химическое состояние атомов в аналогах, например, графит-многостенные нанотрубки и алмаз-нанодIAMAZ подобны.

Целью данной работы было изучение влияния структуры на соотношение теплоемкости массивных и наночастиц гексагонального и кубического углерода.

Исследования проводили путем измерения низкотемпературной теплоемкости многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) и нанодIAMAZа детонационного синтеза (НА) методом адиабатической калориметрии и сравнения полученных значений с результатами расчета теплоемкости для соответствующих массивных форм – графита (гексагональный углерод) и алмаза (кубический углерод). Методика и результаты расчета теплоемкости алмаза приведены в [1]. Для графита использован тот же подход. Исследованные МНТ представляли собой однофазный образец с несгораемым остатком менее 1 % масс. Состав двух образцов НА, с удельными площадями поверхности 220 и 340 м²·г⁻¹, соответствовал высокочистому промышленному детонационному нанодIAMAZу [2]. Полученная температурная зависимость теплоемкости МНТ имеет определенные особенности, которые объясняются эффектами квантования, возникающими в результате свертывания пакета графеновых листов в

многостенную нанотрубку. Однако в целом температурные зависимости теплоемкости МНТ и графита подобны.

В случае НА наблюдается значительное превышение значений его теплоемкости относительно таковых для массивного алмаза [3]. С целью изучения влияния на это превышение удельной площади поверхности исследования проводили на образцах с разными ее значениями.

Вместе с тем, промышленный НА содержит около 10 % масс. газообразующих примесей (Н, N, O). Их влияние на теплоемкость было изучено путем измерения теплоемкости образца после вакуумной термической обработки [4]. Несмотря на то, что примесный вклад является достаточно значительным, превышение теплоемкости НА условно не содержащего примесей относительно таковой для массивного алмаза составляет около 15 %, что хорошо согласуется с результатами теоретического расчета для CVD нанодIAMAZов [5]. Выявленное отличие соотношения теплоемкости массивных и наночастиц углерода, по нашему мнению, сопряжено с различным влиянием структуры наночастиц на физико-химическое состояние атомов углерода. Так, при уменьшении размеров кристаллов алмаза все большее количество атомов оказываются на его поверхности, при этом теряя некоторое количество ближайших соседей, то есть наблюдается понижение их координационного числа. Это приводит к изменению типа гибридизации атомов от sp³ до sp² и даже sp и соответствующему повышению их потенциальной энергии. В случае же МНТ выход атомов углерода на поверхность, благодаря особенностям гексагональной структуры, не приводит к изменению их физико-химического состояния.

1. Vasil'ev O.O., J. of Superhard Materials, v. 32, n. 6, p. 375, 2011.

2. Долматов В.Ю., Успехи химии, т. 76, №. 4, с. 376, 2007.

3. Vasiliev O.O. et al., Proc. 3rd int. conf. "HighMatTech," p. 291.

4. Муратов В.Б. и др., Наноструктурное материаловедение, №. 1, с. 23, 2011.

5. Adiga S. P. et al., The J. Phys. Chem., v. 115, n. 44, p. 21691, 2011