

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Г. Я. КАБО, А. В. БЛОХИН, Е. В. ПАВЛЕЧКО,
О. В. ВОЙТКЕВИЧ, Т. Н. ЛЕВИЦКАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ КОНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК И ГРАФИТА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования физико-химических свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), произведенных фирмой Vision Development (Japan) газофазным каталитическим пиролизом углеводородов. Проведены измерения теплоемкости образцов МУНТ в интервале 5–370 К и найдены их энергии сгорания. Определены важнейшие термодинамические характеристики (стандартные энтальпии сгорания и образования, теплоемкости, энтропия, энергия Гиббса образования) изученных нанотрубок в расчете на чистый (не содержащий Ni) образец. Доказано, что термодинамически МУНТ подобны графиту. Проведена экстраполяция теплоемкости МУНТ до 2000 К. Выполнен термодинамический анализ реакций синтеза графита и МУНТ пиролизом углеродсодержащих газов CO и C_nH_{2n} .

The results of the investigation of physico-chemical properties for stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) supplied by Vision Development (Japan) and synthesized by the gas-phase catalytic pyrolysis of hydrocarbons are presented. The heat capacities of MCNT samples in the temperature range of (5 to 370) K have been measured and their energies of combustion have been determined. The most important thermodynamic parameters (standard enthalpies of combustion and formation, heat capacities, entropy, Gibbs energy of formation) of pure (without Ni content) stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) were evaluated. It was shown that MCNT and graphite are thermodynamically similar. The extrapolation of the heat capacity of MCNT was carried out up to $T = 2000$ K. Thermodynamic analysis of reactions for the synthesis of graphite and MCNT by pyrolysis of carbon-containing gases CO and C_nH_{2n} was performed.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; термодинамические свойства; энергия сгорания; энергия Гиббса образования; теплоемкость.

Keywords: carbon nanotubes; thermodynamic properties; energy of combustion; Gibbs energy of formation; heat capacity.

Исследование термодинамических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) чрезвычайно важно для характеристики энергетических состояний углерода в этих материалах, расчета равновесий в процессах их синтеза, функционализации, сорбции, растворения и т. п.

Измерение термодинамических свойств нанотрубок затруднено вследствие некоторых объективных обстоятельств. Структура и свойства нанотрубок существенно зависят от условий их синтеза и очистки: УНТ могут включать в

качестве примесей различные фазы нанougлерода, остатки катализаторов, сорбированную воду и газы. Такие примеси особенно сильно влияют на энтальпии сгорания УНТ, а внесение корректирующих поправок требует достаточно сложных анализов, включая характеристику эволюции примесей при сгорании в калориметрической бомбе.

В нашей статье представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости, энтальпий сгорания образцов многослойных нанотрубок (МУНТ), полученных по отработанной технологии в больших количествах фирмой Vision Development (Japan). Сопоставлены результаты измерений теплоемкости и вычисленных значений энтропии, энтальпии сгорания различных образцов нанотрубок и модификаций углерода. Обоснована методика экстраполяции термодинамических величин МУНТ до 2000 К. Пиролитические методы получения УНТ имеют большую промышленную перспективу [1] и поэтому проанализированы равновесия реакций $\text{CO} \rightarrow \text{C}_{\text{графит}} + \text{CO}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{\text{графит}} + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ и сопоставлены энергии Гиббса образования графита, нанотрубок и фуллеренов C_{60} и C_{70} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец МУНТ, произведенный фирмой Vision Development (Japan) газофазным каталитическим пиролизом углеводородов по методике, описанной Ткачевым и сотрудниками [2], имел следующие характеристики: внешний диаметр (10–80) нм; средний внешний диаметр ~ 50 нм; средняя длина $\leq (1-2) \cdot 10^{-6}$ м; удельная поверхность $\sim 100 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$; массовая доля золы $8,8 \cdot 10^{-3}$; термическая стабильность до 973 К.

Подготовка МУНТ для определения энтальпий сгорания состояла в термической обработке при 130 °С и 200 °С в сушильном шкафу на воздухе и при 200 °С в вакуумированной ($P \sim 100$ Па) колбе объемом 20 см³. Термостатированные образцы охлаждали в эксикаторе над P_2O_5 . Содержание остаточного катализатора (оксида металла) по результатам сжигания в калориметрической бомбе в среднем составило $0,88 \pm 0,07$ %, что соответствует наличию 0,69 % металлического никеля в исходных МУНТ. Массы твердого остатка (NiO) после сгорания образцов МУНТ определяли в каждом опыте по разности масс платинового тигля до и после сжигания. Установлено, что в магнитном поле (неодимовый постоянный магнит) магнитной сепарации частиц МУНТ не происходит, т. е. все изученные нанотрубки, вероятно, содержат кластеры никеля внутри нанотрубок.

Энергии сгорания образцов МУНТ определены в автоматизированном калориметре сгорания [3] со стационарной самоуплотняющейся бомбой (объемом 326 см³). Энергетический эквивалент калориметра $\epsilon_{\text{calor}} = (14605 \pm 3) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ определен в 5 опытах по сжиганию бензойной кислоты класса К-2 с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %. Образцы МУНТ, подготовленные по описанной методике, помещали в сухой камере в пакетики из полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм, которые потом запаивали. Энергия сгорания полиэтилена определена в 8 опытах по сжиганию

и составила $\Delta_c u^\circ = -(46338 \pm 10) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Взвешивание образцов МУНТ и полиэтиленовых пакетов проводили с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г. Количество теплоты, выделившейся при сгорании полиэтиленовых пакетиков, находили по их массе и энергии сгорания. Полученные таким образом значения энергии сгорания образцов МУНТ были пересчитаны на чистый (без катализатора) образец с учетом содержания металлических частиц Ni и энергии их окисления в калориметрических опытах до NiO.

Измерение теплоемкости МУНТ в интервале 5–370 К выполнено в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10, изготовленном АОЗТ «Термис» (Москва) [4]. Конструкция калориметра, методика измерений и результаты проверки надежности работы калориметра описаны нами ранее [5]. Теплоемкости чистого (без остаточного катализатора) образца МУНТ найдены как разности между теплоемкостями исследованного образца и содержащегося в нем никеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определенная величина энергии сгорания МУНТ составила $\Delta_c u_{298}(\text{МУНТ}) = -(32342 \pm 13) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Относительная погрешность этой величины существенно выше значения, полученного нами ранее в калибровочных опытах по бензойной кислоте. Существует, по крайней мере, две причины относительно плохой воспроизводимости калориметрических опытов:

- 1) неравномерное распределение остатков катализатора в МУНТ;
- 2) различие масс O_2 , N_2 , H_2O , сорбированных образцами МУНТ.

Среднее значение энергии сгорания нанотрубок в пересчете на чистый образец оказалось очень близким к соответствующему значению для графита (табл. 1), различие их энтальпий сгорания составляет всего лишь $\sim 170 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ (примерно 0,5 %).

Как следует из табл. 1, графит и МУНТ являются термодимически существенно более устойчивыми (примерно на $3 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$) формами углерода, чем фуллерены C_{60} и C_{70} .

Таблица 1

Энергии сгорания углеродных материалов

Соединение	Графит	МУНТ*	C_{60}	C_{70}
$-\Delta_c u_{298}, \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	32764 ± 4 [6]	32595 ± 13	36017 ± 17 [7]	35802 ± 26 [7]

* В расчете на чистый образец.

Ранее нами было показано [8], что физическая плотность МУНТ, определенная в воде, толуоле и $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ (2210 ± 22) $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, очень мало отличается от плотности гексагонального графита $2260 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, так же как и расстояния между слоями (0,36 и 0,3635 нм соответственно). Таким образом, можно констатировать существование как геометрического, так и термодимического соответствия МУНТ и графита.

Температурная зависимость экспериментальной теплоемкости МУНТ (за вычетом теплоемкости никеля в количестве 0,69 %) представлена на рис. 1.

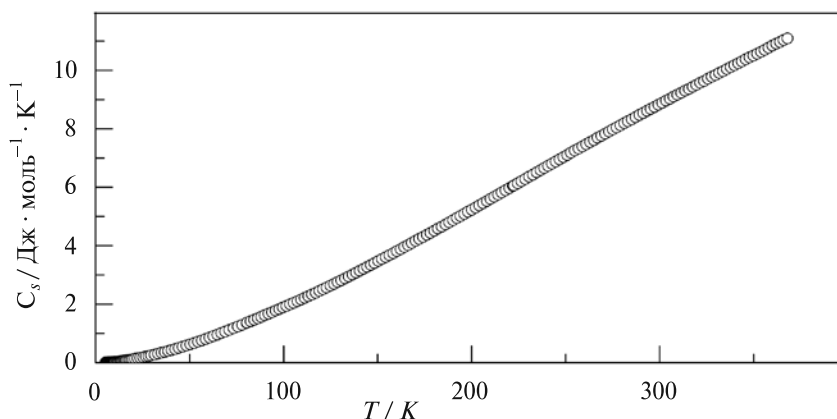


Рис. 1. Теплоемкости МУНТ в расчете на чистый образец

На рис. 2 представлены относительные различия теплоемкостей графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} и МУНТ в расчете на один моль атомов углерода в интервале 300–1000 К. Следует отметить, что в интервале 300–350 К теплоемкости этих веществ очень близки (в пределах $\pm 3\%$) даже вблизи областей фазовых переходов C_{60} ($T_{tr} = 260,7$ К) и C_{70} ($T_{tr} = 277,4$ К и 340 К). Учитывая это обстоятельство, было принято, что теплоемкость МУНТ в интервале 400–1000 К примерно равна среднему значению теплоемкости графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} :

$$C_p(\text{МУНТ}) = \frac{1}{3} \left\{ C_p(\text{графит}) + \frac{1}{60} C_p(C_{60}) + \frac{1}{70} C_p(C_{70}) \right\}. \quad (1)$$

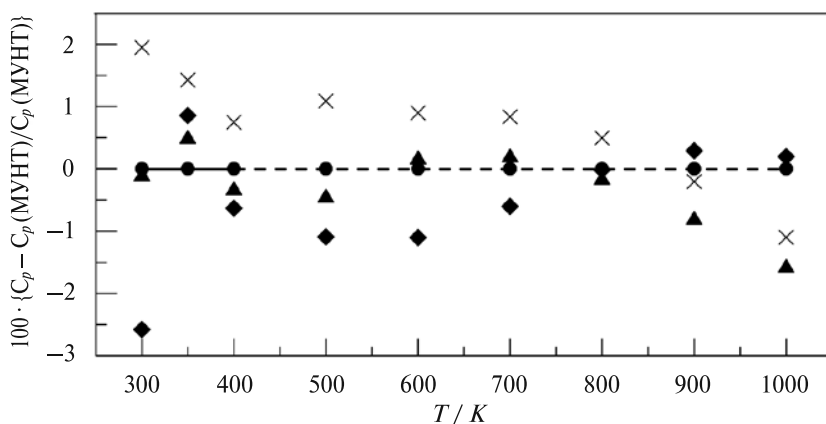


Рис. 2. Теплоемкость углеродных материалов:

- (●) – МУНТ в расчете на чистый образец; (◆) – графит [6];
- (▲) – фуллерен C_{60} [7]; (×) – фуллерен C_{70} [7]

Теплоемкости фуллеренов C_{60} и C_{70} известны только до 1000 К [7]. Принимая во внимание тот факт, что в интервале 400–1000 К теплоемкости (в расчете на 1 моль атомов углерода) графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} согласуются в пределах $\pm 1\%$ (рис. 2), оправданно допустить, что при температурах выше 1000 К теплоемкости МУНТ и графита будут практически одинаковы. По нашим оценкам, погрешность полученных таким образом теплоемкостей МУНТ в интервале 400–2000 К не превышает $\pm 2\%$.

Термодинамические свойства МУНТ в интервале 0–2000 К, рассчитанные по экспериментальным (5–370 К) и экстраполированным величинам теплоемкости (400–2000 К), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические функции МУНТ

T, К	C_p°	$\frac{\Delta_0^r H^\circ}{T}$	$\Delta_0^r S^\circ$	$-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$
0	0	0	0	0	2,091	2,091
50	0,6159	0,2214	0,3386	0,1172	2,089	2,093
100	1,886	0,7237	1,1379	0,4142	2,079	2,097
150	3,457	1,364	2,189	0,8248	2,067	2,109
200	5,228	2,107	3,424	1,317	2,056	2,125
250	7,072	2,915	4,788	1,873	2,049	2,136
298,15	8,775	3,725	6,181	2,455	2,032	2,163
300	8,838	3,757	6,235	2,479	2,031	2,164
400*	12,05	5,439	9,229	3,790	2,021	2,210
500*	14,70	7,035	12,21	5,178	2,010	2,259
600*	16,79	8,494	15,09	6,591	1,991	2,309
700*	18,42	9,800	17,80	8,001	1,976	2,364
800*	19,70	10,96	20,35	9,387	1,970	2,420
1000*	21,70	12,92	24,97	12,05	1,980	2,532
1200*	23,01	14,50	29,05	14,55	1,980	2,639
1400*	23,71	15,77	32,66	16,89	1,980	2,751
1600*	24,11	16,79	35,85	19,06	1,980	2,863
1800*	24,50	17,63	38,71	21,09	1,980	2,972
2000*	24,88	18,33	41,32	22,98	1,980	3,084

* Температуры, при которых значения термодинамических функций получены на основании экстраполированных значений теплоемкости.

В табл. 3 сопоставлены термодинамические свойства различных кристаллических модификаций углерода при 298,15 и 1000 К. Фуллерены C_{60} и C_{70} термодинамически (по величине стандартной энергии Гиббса образования) существенно менее стабильны, чем графит (табл. 3) вследствие их термодинамической неустойчивости (большие по величине и положительные значения стандартных энтальпий образования).

Существенное практическое значение имеет термодинамическое обоснование благоприятных условий синтеза МУНТ. Ранее в [10] показано, что термодинамическая неустойчивость кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} относительно графита сохраняется до 3000 К и давления $2 \cdot 10^5$ бар. Однако в газовой фазе равновесная ситуация графит \leftrightarrow фуллерены C_{60} , C_{70} меняется радикально вследствие больших различий в энтальпиях сублимации этих компонентов. Поэтому успешные синтезы фуллеренов C_{60} и C_{70} реализуются через высокотемпературную (выше 3000 К) сублимацию углерода.

Таблица 3

Термодинамические свойства различных кристаллических модификаций углерода в расчете на 1 моль атомов С

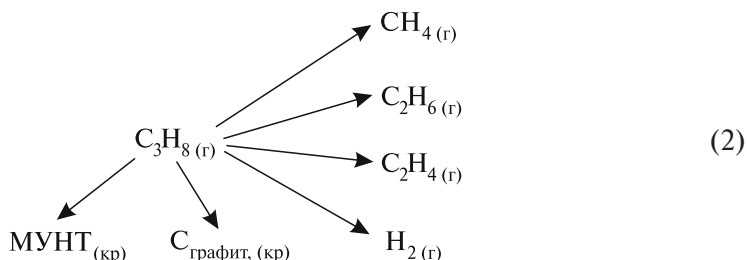
Углерод	T, К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$\Delta_f S^\circ(T)$	$\Delta_f H^\circ(T)$	$\Delta_f G^\circ(T)^{**}$
		Дж · (моль ат. С) ⁻¹ · К ⁻¹			кДж · (моль ат. С) ⁻¹	
Графит [6]	298,15	8,517	5,740	0	0	0
	1000	21,61	24,42	0	0	0
МУНТ*	298,15	8,775	6,181	0,441	-2,03	-2,16
	1000	21,50	24,97	0,55	-1,98	-2,53
Фуллерен C_{60} [7]	298,15	8,760	7,118	1,378	39,10	38,69
	1000	21,35	25,87	1,45	39,12	37,67
Фуллерен C_{70} [7]	298,15	8,937	6,467	0,727	36,50	36,28
	1000	21,46	25,41	0,99	36,62	35,63

* С учетом 0,69 % Ni.

** Для реакции $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{МУНТ})} + \frac{1}{60}C_{60} + \frac{1}{70}C_{70}$.

Поскольку термодинамическая стабильность МУНТ в области низких и умеренных температур значительно выше, чем у фуллеренов C_{60} и C_{70} (табл. 3), представляет интерес определение равновесных выходов МУНТ в процессах термических превращений различных углеродсодержащих материалов. Синтез УНТ осуществляется каталитическим пиролизом углеродсодержащих газов (CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} и т. п.) и не требует высоких температур (~1000 К), достаточных для испарения графита. Часто используют Ni-катализатор, а процесс проводят при температурах около 970 К. Таким образом получают УНТ с 98 % выходом практически без примесей других форм углерода [11]. Синтезированные УНТ содержат кластеры Ni во внутреннем пространстве нанотрубок и относятся к магнитомягким материалам с намагниченностью $0,1-1,0$ СГСМ · г⁻¹ [11].

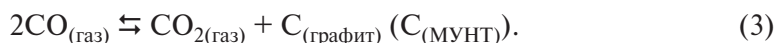
На рис. 3 представлены равновесные составы продуктов пиролиза пропана в интервале 500–2000 К, рассчитанные в приближении идеальных газов и в соответствии со схемой



Установлено, что при пиролизе как пропана, так и других углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ при $T \geq 1300$ К ($P = 1$ бар) основными компонентами равновесных смесей являются H_2 (~ 82 моль \cdot кг $^{-1}$) и твердые графит и МУНТ (~ 65 моль \cdot кг $^{-1}$).

Поскольку графит и МУНТ термодинамически почти равноценны, то в практически реализуемых синтезах МУНТ (пиролизом углеводородов) соотношение графит : УНТ в твердых продуктах пиролиза будет существенно зависеть от кинетических факторов, в значительной мере определяемых катализатором.

Для синтеза МУНТ перспективно использование также реакции конверсии



Несмотря на значительную убыль энтропии в этой реакции

$$\Delta_r S^\circ_{298} = -175,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

ее равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования продуктов в интервале 298–900 К вследствие существенно большей термодинамической устойчивости CO_2 :

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -172,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

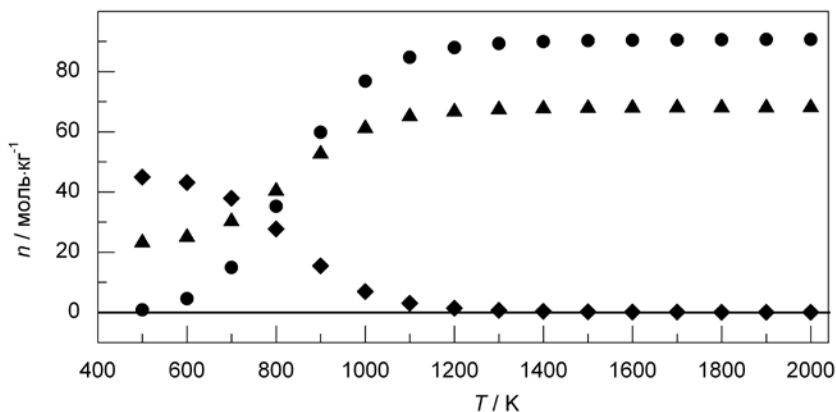


Рис. 3. Равновесные составы продуктов пиролиза пропана при давлении 1 бар: (●) — H_2 ; (◆) — CH_4 ; (▲) — МУНТ

Таким образом, высокий молярный выход углерода в этой реакции возможен при самых низких температурах, определяемых лишь снятием кинетических ограничений для реакции (3).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 937–973.
2. Ткачев А. Г., Мищенко С. В., Артемов В. Н. [и др.]. Углеродные наноматериалы «Таунит»: исследование, производство, применение // Нанотехника. 2006. Т. 6. С. 17–21.
3. Kabo G. J., Blokhin A. V., Kabo A. G. Investigation of thermodynamic properties of organic substances // Chemical problems of the development of new materials and technologies : сб. ст. Минск : БГУ, 2003. Вып. 1. С. 176–192.
4. Pavese F., Malishev V. M. Routine measurements of specific heat capacity and thermal conductivity of high-Tc superconducting materials in the range 4–300 K using modular equipment // Advances in cryogenic engineering. Plenum. 1994. Vol. 40. P. 119–124.
5. Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U. Thermodynamic properties of [C₆mim][NTf₂] in the condensed state // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377–1388.
6. Chase M. W. NIST JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Gaithersburg : M.D. 1998.
7. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 107–117.
8. Shevelyova M. P., Paulechka Y. U., Kabo G. J. [et al.]. Physicochemical properties of imidazolium-based ionic nanofluids: density, heat capacity, and enthalpy of formation // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 9. P. 4782–4790.
9. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. [и др.]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. М. : Наука, 1979. Т. II, кн. 2.
10. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. Фуллерены. М. : Экзамен, 2005.
11. Томишко М. М., Домичева О. В., Алексеев А. М. [и др.]. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 5. С. 39–43.

Поступила в редакцию 15.12.2014