

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF FULLERENE NANOSTRUCTURES IN THE RANGE FROM $T \rightarrow 0$ TO 670 K AT STANDARD PRESSURE

Belousov V.P.^{*}, **Smirnova N.N.**⁽¹⁾, **Markin A.V.**⁽¹⁾

Research Institute for Laser Physics, St-Petersburg, 199034, Russia

Chemistry Institute, Nizhnii Novgorod State University, 603950, Nizhnii Novgorod, Russia

An unique structure and an exceptional worldwide application in practice of fullerene and fullerene structures brought about their continuous intensive research. It was established that transformation reactions of graphite to polyhedral clusters of carbon (fullerenes) are nonspontaneous and proceed only under external influence (laser irradiation, electric discharge). As a result of synthesis, in all cases a cluster mixture where the number of carbon atoms varies from 32 to 100 and more is formed from a hot carbon plasma [1]. It is worth of note that the total yield of fullerenes is only 0.3 mass % of the graphite used. At present, the methods of isolation of separate clusters from the treatment products of graphite rods (cathode and anode 'growths') are developed. As a result, on varying the synthesis conditions, the isolation of such phases as multilayer nanotubes and astralenes was successful.

Up to now, precision calorimetric studies of nanotubes and astralenes were not performed. It is difficult to overestimate the urgency and importance of fundamental thermodynamic data. They can be used in calculations and for the optimization of processes of their preparation and separation.

In this connection, the goal of the given work is to study the temperature dependence of heat capacity of nanotube and astralene in the range 6-670 K, to calculate from the data the standard thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$,

$S^\circ(T)$ and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ over the range from $T \rightarrow 0$ to 670 K, to determine fractal dimensions D for them in the heat capacity function of fractal variant of Debye's theory of heat capacity of solids [2], to calculate the standard entropy of formation of crystal astralene and nanotube from graphite at 298.15 K.

Samples and apparatus

The astralene and nanotube samples were isolated from the treatment products of graphite rods under quasi-stationary conditions in an arc discharge [3]. Further the composition and structure of the samples were examined by microphotogra-

phy and spectroscopy methods. The appropriate data will be presented in detail in the paper.

Temperature dependences of the heat capacity were examined in a BKT-3.0 completely automated adiabatic vacuum calorimeter [4] with a discrete heating over the range 6-350 K and an ADKTTM [5] high-precision dynamic calorimeter operating by the principle of triple thermal bridge between 300 and 670 K. As the analysis of calibration and testing results showed, an uncertainty of C_p° measurements at helium temperatures is $\pm 2\%$, in the range 40-80 K $\pm 0.5\%$, from 80 to 350 K $\pm 0.2\%$ and within to $\pm 1.5\%$ between 350 and 670 K. As to transition temperatures, the uncertainties are 0.02 K over the range 6-350 K and ± 0.2 K between 350 and 670 K.

Results and discussion

The heat capacity of astralene (I) and nanotube (II) increases smoothly with rising temperature and has no irregular changes and peculiarities. The numerical values of the heat capacity for (I) and (II) virtually coincide within an experimental uncertainty of its determination. Only between 140 and 340 K C_p° of (II) is somewhat higher than that of (I) that can be explained with different excitation of vibration degrees of freedom of the molecular skeleton. At $T \sim 560$ K the heat capacity of both objects stops to depend on temperature.

It was of interest to treat the low-temperature heat capacity of the objects under study on the base of the multifractal generalization of Debye's theory of the heat capacity of solids. According to the latter, for solids with a chain structure the relation C_p° vs. T at lower temperatures is proportional to T^1 , in the case of a layer structure to T^2 and for a spatial one to T^3 . In the fractal theory of heat capacity the exponent of T in the heat capacity function (D) is called the fractal dimension. D can be evaluated from the experimental data on the temperature dependence of heat capacity from the

^{*}Fax: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Table. The standard thermodynamic functions of studied objects at T=298.15 K (per mole of atoms C)

Objects	C_p° (298.15), J/K mol	H° (298.15) – H° (0), kJ/mol	S° (298.15), J/K mol	$-[G^{\circ}$ (298.15) – H° (0)] , kJ/mol
Astralene	8.140	0.9931	5.661	0.6946
Nanotube	8.815	1.124	6.311	0.7572

slope of the corresponding linear sections of the plot $\ln C_v$ against $\ln T$. This follows, in particular, from the equation:

$$C_V = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)(T/\theta_{max})^D \quad (1)$$

where N is the number of particles in a molecule, k - the Boltzmann constant, $\gamma(D + 1)$ - γ -function, $\xi(D + 1)$ - the Riemann ξ -function, θ_{max} - the characteristic temperature and D is the fractal dimension that can be from 1 to 4. The determination procedure of D is described in [2]. For (I) and (II) it was found by eq. (1) that in the range 20-50 K $D=2.6$ and this corresponds to some structure intermediate between layer and spatial ones.

From the data on the temperature dependence of the heat capacity for crystalline astralene and nanotube their thermodynamic functions were calculated in the range from $T \rightarrow 0$ to 670 K. The enthalpy $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ and entropy $S^{\circ}(T)$ were estimated by the numerical integration of the relations $C_p^{\circ} = f(T)$ and $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ with respect to temperature. The Gibbs function $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ was calculated from the values of $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ and $S^{\circ}(T)$ at corresponding temperatures. At T=298.15 K and standard pressure their numerical values are listed in Table. The procedure of the function calculation is demonstrated elsewhere [6]. It should be noted here that in the calculation of the functions from the temperature of the meas

urement onset to 0 K the known Debye formula was used:

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

where D – Debye function of the heat capacity; n and θ_D are adjustable parameters with which eq. (2) reproduces the experimental C_p° values in the

range 0-15 K with an uncertainty not exceeding 2 %.

From the absolute values of entropies for carbon in the form of graphite, astralene and nanotube their standard entropies of formation at T=298.15 K were calculated. It was found that $\Delta S_f^{\circ}(I) = -0.079$ J/K mol and $\Delta S_f^{\circ}(II) = 0.5710$ J/K mol.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science, Industry and Technology of RF.

References

1. S.W. McElvany, M.M. Ross, J.H. Callahan, Acc. Chem. Res., 1992, 25 162–166.
2. B.V. Lebedev, A.V. Markin, Phys. Sol. State, 2002, 44 (3) 434–436.
3. M.A. Lopatin, V.L. Karnatsevich, V.Ya. Davydov G.N. Filatova, Abstr. "Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg. Russia, 1995 42.
4. R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin, J. Chem. Thermodyn., 1997, 29 (6) 623-637.
5. A.G. Kabo, V.V. Diky, Thermochim. Acta 2000, 347 (10) 79–84.
6. B.V. Lebedev, Thermochim. Acta, 1997, 297 (1) 143–149.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 670 К И СТАНДАРТНОМ ДАВЛЕНИИ

Белоусов В.П.^{*}, Смирнова Н.Н.⁽¹⁾, Маркин А.В.⁽¹⁾

Исследовательский институт лазерной физики, С.-Петербург, 199034, Россия
Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия

Уникальная структура и исключительная перспективность практического применения фуллеренов и фуллереновых структур обусловили непрерывное интенсивное их исследование. Установлено, что реакции превращения графита в полиэдрические кластеры углерода (фуллерены) несамопроизвольны и протекают лишь под внешним воздействием (лазерное излучение, электрический разряд). В результате синтеза из горячей углеродной плазмы во всех случаях получается смесь кластеров, в которых число атомов углерода колеблется от 32 до 100 и более [1]. Заметим, что общий выход фуллеренов составляет только 0.3 мас.% от использованного графита. В настоящее время разрабатываются методики выделения отдельных кластеров из продуктов обработки графитовых стержней (катодные и анодные "наросты"). В результате, варьируя условия синтеза, удалось выделить такие фазы, как многослойные нанотрубки и астралены.

Прецизионные калориметрические исследования нанотрубок и астралена к настоящему времени не проводились. Актуальность и важность фундаментальных термодинамических данных трудно переоценить. Они могут быть использованы в расчетах и оптимизации процессов их получения и разделения.

В этой связи целью настоящей работы является изучение температурной зависимости теплоемкости нанотрубки и астралена для области 6-670 К, расчет по полученным данным стандартных термодинамических функций:

$$C_p^\circ(T), H^\circ(T) - H^\circ(0), S^\circ(T) \text{ и } G^\circ(T) - H^\circ(0)$$

для области от $T \rightarrow 0$ до 670 К; определение фрактальных размерностей D для них в функции теплоемкости фрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая [2]; расчет стандартной энтропии образования кристаллических астралена и нанотрубки из графита при 298.15 К.

Экспериментальная часть

Образцы астралена и нанотрубки были выделены из продуктов обработки графитовых стержней в квазистационарном режиме в дуговом разряде [3]. Затем состав и структура этих образцов изучалась микрофотографическими и спектральными методами. Соответствующие данные будут детально представлены в докладе.

Температурные зависимости теплоемкости были изучены в полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре [4] с дискретным нагревом БКТ-3.0 в области 6-350 К и высокоточном динамическом калориметре АДКТТМ [5], работающим по принципу тройного теплового моста, в области 300-670 К. Из анализа результатов калибровок и проверок установлено, что погрешность измерений C_p° при гелиевых температурах $\pm 2\%$, в области 40-80 К - $\pm 0.5\%$, $\pm 0.2\%$ в интервале 80-350 К и в пределах $\pm 1.5\%$ в области 350-670 К, а температур превращений - 0.02 К в области 6-350 К и ± 0.2 К в области 350-670 К.

Результаты и их обсуждение

Теплоемкость астралена (I) и нанотрубки (II) плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких либо аномальных изменений и особенностей. Численные значения теплоемкости (I) и (II) практически совпадают в пределах экспериментальной погрешности ее определения. Лишь в области 140-340 К C_p° (II)

несколько выше C_p° (I), что может быть объяснено различным возбуждением колебательных степеней свободы молекулярного каркаса. При $T \sim 560$ К теплоемкость обоих объектов выходит на насыщение и практически не увеличивается с ростом температуры.

Представлялось интересным обработать низкотемпературную теплоемкость изученных объектов на основе мультифрактального обобщения теории теплоемкости твердых тел Дебая.

^{*} Факс: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Таблица. Стандартные термодинамические функции изученных объектов при T=298.15 К (в расчете на моль атомов C)

Объекты	$C_p^\circ(298.15)$, Дж/К моль	$H^\circ(298.15) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(298.15)$, Дж/К моль	$-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Астрален	8.140	0.9931	5.661	0.6946
Нанотрубка	8.815	1.124	6.311	0.7572

Согласно которой для твердых тел цепной структуры зависимость C_p° от T при пониженных температурах пропорциональна T^1 , слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 . В фрактальной теории теплоемкости показатель степени при T в функции теплоемкости (D) называется фрактальной размерностью. D можно оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_v$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N - число частиц в молекуле, k - постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ - гамма-функция, $\xi(D+1)$ - ξ -функция Римана, θ_{\max} - характеристическая температура и D - фрактальная размерность, которая может принимать значения от 1 до 4. Методика определения D описана, например, в [2]. Для (I) и (II) по уравнению (1) нашли, что в интервале 20–50 К $D = 2.6$, что соответствует некоторой промежуточной между слоистой и пространственной структуре.

По данным о температурной зависимости теплоемкости кристаллических астралена и нанотрубки рассчитали их термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ до 670 К. Энтальпию $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ энтропию $S^\circ(T)$ вычислили численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ по температуре.

Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ при соответствующих температурах. При T=298.15 К и стандартном давлении их численные значения приведены в таблице. Методика расчета функций опубликована, например, в [6]. Здесь лишь

отметим, что для расчета функций от температуры начала измерений до 0 К использовали известное уравнение Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая; n и θ_D специально подобранные параметры, с которыми (2) воспроизводит значения теплоемкости в области (0-15) К с погрешностью, не превышающей 2%.

По абсолютным значениям энтропий углерода в форме графита и астралена и нанотрубки рассчитали для них стандартные энтропии образования при T=298.15 К. Численные значения составили ΔS_f° (I) = –0.0790 Дж/К моль и ΔS_f° (II) = 0.5710 Дж/К моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки, промышленности и технологий Российской Федерации.

Литература

1. McElvany S.W., Ross M.M., J.H. Callahan, Acc. Chem. Res., 1992, 25 162–166.
2. Б.В. Лебедев, А.В. Маркин. ФТТ, 2002, 44 (3) 419–421.
3. М.А. Lopatin, V.L. Karnatsevich, V.Ya. Davydov, Filatova G.N. Abstr. "Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg. Russia, 1995 42.
4. R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin, J. Chem. Thermodyn., 1997, 29 (6) 623–637.
5. A.G. Kabo, V.V. Diky, Thermochim. Acta 2000, 347 (10) 79–84.
6. B.V. Lebedev, Thermochim. Acta, 1997, 297 (1) 143–149.