

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЖГУТОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Попов С. Н., Винников Н. А., Гаврилко В. Г., Долбин А. В. \*, Есельсон В. Б., Манжелий В. Г., Sundqvist В.<sup>(1)</sup>**

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,  
Проспект Ленина 47, г. Харьков, 61103, Украина

<sup>(1)</sup>Umea University, Department of Experimental Physics, 90187 Umea, Sweden

\*Факс: 38 (044) 340 3370 E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua

## Введение

Ввиду необычных физических свойств, углеродные нанотрубки (УНТ) вызвали большой интерес в мировом научном сообществе, количество посвященных им публикаций продолжает расти. Однако, влияние газовых примесей на тепловое расширение жгутов одностенных нанотрубок ранее экспериментально не исследовалось. Следует отметить, что низкотемпературные измерения теплового расширения могут дать важную информацию о динамике такой системы.

## Результаты и обсуждение

Нами был исследован образец ориентированных давлением 11000 атм. УНТ. Согласно [1], при таком давлении в толщине слоя нанотрубок 0,4 мм происходит выравнивание нанотрубок в плоскости, нормальной к вектору давления, при этом среднее отклонение от плоскости выравнивания составляет  $\sim 4^\circ$ . Образец цилиндрической формы был спрессован из таких ориентированных давлением пластин УНТ, высота образца 7,2 мм, диаметр — 10 мм.

Радиальное тепловое расширение образцов чистых и насыщенных  $H_2$  нанотрубок было измерено с помощью низкотемпературного емкостного dilatометра. Измерения были проведены в температурном интервале 2,2–28 К.

Для образца чистых нанотрубок измеренные значения КЛТР отрицательны при температуре ниже 5,5 К. Этот факт, по всей видимости, объясняется тем, что при наиболее низких температурах проявляется низкочастотная часть колебательного спектра отдельных углеродных нанотрубок, характеризующаяся отрицательным коэффициентом Грюнайзена, который свойственен двумерным углеродным системам. При более высоких температурах в тепловом расширении системы преобладает вклад жгутов нанотрубок, коэффициент Грюнайзена для которого, как для трехмерной системы, положителен. При температуре выше  $\sim 5,5$  К наблюдался переход КЛТР из области

отрицательных значений в область положительных значений. Это, по всей видимости, связано с усиливающимся при повышении температуры влиянием вклада жгутов нанотрубок в радиальное тепловое расширение системы. При исследовании теплового расширения нанотрубок был обнаружен гистерезис коэффициента линейного теплового расширения, который обусловлен неравновесностью системы ориентированных давлением нанотрубок, проявляющейся при нагреве образца. Термоциклирование в узком температурном интервале (последовательное повышение и понижение температуры на 1–2 К) приводит к переходу системы в равновесное состояние и исчезновению гистерезиса.

Добавление примеси водорода в значительной мере меняет картину теплового расширения. Резкое увеличение абсолютных значений КЛТР в случае насыщения образца примесью водорода обусловлено вкладом примесных молекул в колебательный спектр системы «жгуты нанотрубок — примесь водорода». Измеренная зависимость КЛТР от температуры представлена на рис. 1.

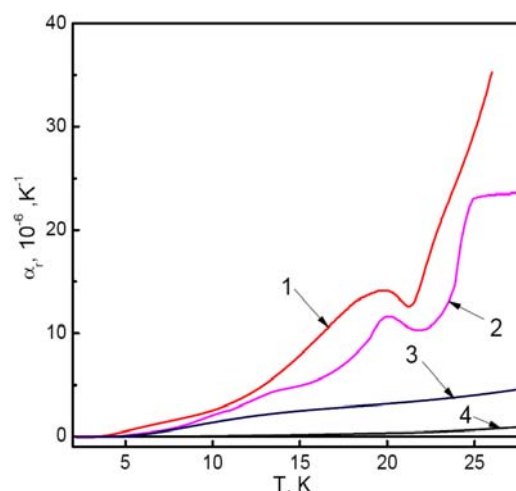


Рис. 1. Радиальное тепловое расширение УНТ. 1) с примесью  $H_2$ ; 2) после частичного удаления примеси  $H_2$ ; 3) с примесью  $He$ ; 4) чистых УНТ.

Необходимо отметить, что допирование водородом привело к смещению температурного интервала проявления отрицательного теплового расширения системы в область более низких температур (2.2—3 К) по сравнению с чистыми нанотрубками. Сужение температурного интервала отрицательных значений КЛТР при допировании нанотрубок ксеноном [2] и водородом обусловлено влиянием примесных частиц на поперечные колебания нанотрубок в направлении перпендикулярном их поверхности. Заполнение внутренних полостей нанотрубок молекулами водорода приводит к снижению амплитуды и повышению частоты поперечных колебаний графитовых образующих нанотрубок, что снижает абсолютные значения отрицательного вклада и смещает температурный интервал его проявления в область более низких температур по сравнению со связками чистых нанотрубок.

Обращает на себя внимание то, что абсолютные значения КЛТР для H<sub>2</sub>—SWNT значительно больше, чем для Xe—SWNT. Это свидетельствует о том, что существенный вклад в величину КЛТР H<sub>2</sub>—SWNT вносят молекулы водорода, проникающие во внутренние каналы жгутов нанотрубок и внутрь полостей нанотрубок, поскольку в случае допирования ксеноном эти участки

поверхности недоступны для сорбции [3].

Необходимо также отметить отсутствие гистерезиса температурной зависимости КЛТР при насыщении связок нанотрубок водородом.

### Выводы

В результате дилатометрического исследования радиального теплового расширения ориентированных давлением жгутов одностенных углеродных нанотрубок было обнаружено:

1. При насыщении жгутов нанотрубок водородом радиальный КЛТР системы резко возрастает.

2. Температурный интервал проявления отрицательного КЛТР допированных водородом нанотрубок смещен в область более низких температур по сравнению с КЛТР чистых нанотрубок.

### Литература

1. Benidab N., Almairac R., Sauvajol J.-L., Rols S., *J. of Appl. Phys.* **93**, 1769 (2002).

2. Dolbin A.V., Esel'son V.B., Gavrilko V.G., Manzhelii V.G., Vinnikov N.A., Popov S.N. and Sundqvist B., *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, to be published (2009)

3. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V., Yates J.T., Jr., J. Liu, Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, 2000;321: 392-296,