

УДК 536.631:211

О.О. Васільєв, В.Б. Муратов, Т.І. Дуда

**РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФІТУ І ГРАФЕНУ ЗА ЇХ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ ТА ПРУЖНО-ДИНАМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

In this paper, we calculate the low temperature (0–300 K) heat capacity, enthalpy, entropy and reduced Gibbs energy of graphite and graphene. Specifically, we calculate the temperature dependencies of heat capacity using literature sources on phonon spectrums of materials and elastic properties of graphite as input values. We show that thermodynamic characteristics of graphene substantially exceed those for graphite. Specifically, we explain these differences by features of the graphene phonon spectrum. By analyzing the differences between enthalpy values, we show that graphene as compared to graphite has a higher level of internal energy. The calculated values of reduced Gibbs energy made it possible to assess the ratios of reactivity and probability of formation during synthesis of graphite and graphene. We concluded that using calculation results during when studying thermodynamic properties of real specimens of carbon structures with layered hexagonal structure has some advantages.

**Вступ**

На сучасному етапі дослідження вуглецевих матеріалів очевидним є той факт, що для коректного термодинамічного розрахунку процесів і систем за їх участю необхідна суттєва робота з уточнення та розмежування значень термодинамічних властивостей окремих форм вуглецю. Адже для оптимізації процесу синтезу окремих форм вуглецю, в т.ч. нанорозмірних, а також композиційних матеріалів на їх основі необхідне тонке настроювання параметрів процесу, яке можливе лише у випадку наявності детальних відомостей про особливості термодинамічних властивостей відповідної форми. Виявлення таких особливостей можливе лише за наявності надійного “нульового рівня”, тобто значень термодинамічних властивостей, які є характерними для речовини без урахування додаткових чинників, таких як домішки, розмірний фактор тощо. У випадку вуглецевих матеріалів такими можуть бути дані, отримані на основі теплоємності кристалічних ґраток алмазу, графіту та графену, адже вони є базовими при формуванні всіх інших вуглецевих форм.

Отримання відомостей про термодинамічні властивості твердої речовини можливе трьома способами: експериментальним дослідженням теплоємності, розрахунком з перших принципів або розрахунком за експериментальними даними про спектроскопічні та пружно-динамічні параметри кристалічної ґратки. Найбільш коректною є комбінація двох останніх підходів (розрахунок з перших принципів з верифікацією даними спектроскопії), адже у випадку прямого експерименту суттєвим є вплив

реальних особливостей зразків (домішки тощо), а при розрахунку з перших принципів безумовним є вплив наближень, покладених у розрахункових моделях. При дослідженні ж спектроскопічних і пружно-динамічних характеристик використовують монокристалічні зразки, для яких характерна незначна кількість дефектів, а точність отриманих величин значно перевищує таку для сучасних калориметричних методів. При цьому математичний апарат для розрахунку теплоємності з результатів комбінованих теоретико-експериментальних досліджень практично не передбачає наближень.

У літературі можна знайти значну кількість праць, присвячених прямому вимірюванню теплоємності алмазу та графіту й отриманню на її основі значень їх термодинамічних властивостей, результати яких узагальнені, зокрема, в довіднику [1]. Відомі також приклади проведення розрахунку теплоємності алмазу, графіту та графену з перших принципів з використанням даних спектроскопічних досліджень як проміжного контролю отриманих результатів [2]. Результати розрахунку з перших принципів були отримані з метою аналізу фізичних закономірностей, без отримання значень термодинамічних властивостей. Розрахунок теплоємності, ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса алмазу на основі даних непружного розсіювання нейтронів і відомостей про його пружно-динамічні характеристики був виконаний авторами раніше [3, 4] та перевірений власними і літературними експериментальними даними. Результати ж такого розрахунку цих термодинамічних характеристик графіту та графену нами в літературі не виявлені.

### Постановка задачі

Мета роботи полягає в отриманні розрахунковим способом за даними про фононний спектр і пружно-динамічні характеристики кристалічних ґраток значень теплоємності, ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса графіту і графену.

### Вихідні дані й методика розрахунку

У загальному випадку теплоємність твердої речовини може бути подана сумою складових:

$$C_p = C_{ph} + (C_p - C_v) + C_e + C_f + \dots, \quad (1)$$

де  $C_p$  – теплоємність за сталого тиску;  $C_{ph}$  – фононна складова теплоємності;  $C_p - C_v$  – внесок у теплоємність за рахунок термічного розширення;  $C_e$  – електронна теплоємність;  $C_f$  – внесок у теплоємність за Шотткі за рахунок збудження  $4f$ -електронних станів.

Для речовин, що характеризуються слабкими металічними властивостями та складові яких не є  $f$ -елементами (такими, зокрема, є вуглецеві матеріали), вираз (1) може бути обмежений двома першими доданками – фононною теплоємністю та внеском за рахунок термічного розширення.

Якщо відома залежність кількості фононів від їх частоти  $\rho(\omega)$  або, іншими словами, густина фононних станів, то з урахуванням середньої заселеності енергетичних рівнів за заданої енергії (функція Ейнштейна) фононна теплоємність може бути розрахована за формулою

$$C_{ph} = k_B \int_0^{\infty} \rho(\omega) \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} d\omega, \quad (2)$$

де  $\hbar$  – зведена стала Планка,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – термодинамічна температура.

Результати експериментального дослідження фононного спектра графіту достатньо широко представлені в літературі. При цьому для дослідження були використані різні методи, наприклад: спектроскопія втрати енергії електронів [5–7], непружне нейтронне розсіювання [8], розсіювання жорсткого рентгенівського випромінювання [9]. Однак усі ці експериментальні дані мають певні вади в контексті поставле-

ної нами мети (розрахунку теплоємності), адже вони є фрагментарними (в різних роботах отримані дані для різних напрямків зони Бріллюєна), часто незадовільно узгоджуються між собою, а їх дискретний характер вимагає застосування додаткових апроксимаційних процедур для отримання повного фононного спектра.

Розрахунку кривих дисперсії фононів із перших принципів також була приділена значна увага (див., наприклад, [2, 9–12]). Однак отримані криві дисперсії та частоти фононів значно різняться у працях, що пов'язано з різним вибором граничних умов при проведенні розрахунку [13]. Прийнятне узгодження спостерігається лише у найбільш пізніх працях [2, 9]. При цьому результати розрахунку, що наведені в [9], не достатньо верифіковані експериментальними даними – подано лише результати непружного розсіювання жорстких рентгенівських променів, отримані у тій же роботі. Дані [2] вирізняються комплексним підходом як до розрахунку (використано дві різні методики), так і до підтвердження отриманих кривих дисперсії (використані для порівняння дані різних авторів покривають практично всю зону Бріллюєна графіту). Там же наведено аналогічні розрахунки для графену. Крім того, в [2] на основі отриманих фононних спектрів розраховано густина фононних станів графену та графіту, яка необхідна для розрахунку фононної теплоємності, тому саме вони були використані у цій роботі. Для подальшої обробки вихідні дані були оцифровані з графічного носія.

Для розрахунку молярної фононної теплоємності за формулою (2) необхідно, щоб загальна кількість осциляторів (фононів) відповідала кількості атомів в одному молі речовини з розрахунку три осцилятори на атом, тобто щоб виконувалась умова

$$\int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega = 3n N_A, \quad (3)$$

де  $n$  – кількість атомів у формульній одиниці речовини,  $N_A$  – число Авогадро.

За умови отримання вихідних даних оцифруванням виконання цієї умови є неможливим. Тому перед розрахунком потрібно виконати нормування вихідних даних, яке на практиці полягає в підборі такого сталого множника, результати множення на який кожного значення вихідних даних задовольняють (3). Після нормування здійснюється пошук аналітичного вигляду ГФС апроксимацією кубічним сплайном.

Слід відзначити, що при близьких до 0 К температурах підінтегральний вираз у (2) перетворюється на невизначеність й інтегрування є неможливим. Обмеження числових методів ще більше ускладнюють ситуацію. З іншого боку, згідно з моделлю Дебая, за низьких температур теплоємність твердого тіла пропорційна кубу температури, тобто справедливе співвідношення

$$C_{ph} = kT^3, \quad (4)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності.

Вирішення цієї проблеми є таким. На першому етапі здійснюється спроба обчислення інтегралу (2) за найнижчої температури. Якщо вона виявляється невдалою, то температура підвищується на 1 К і спроба повторюється. Так триває доти, доки не буде знайдено температуру  $T_k$ , за якої спроба буде успішною. З використанням першого знайденого значення фоновної теплоємності за формулою (4) розраховується коефіцієнт пропорційності  $k$ . Далі розрахунок  $C_{ph}$  в інтервалі  $0 - T_k$  здійснюється за (4), а за більш високих температур – за (2).

Внесок за рахунок термічного розширення, за умови наявності надійних даних щодо пружно-динамічних характеристик кристалічної речовини, може бути розрахований за термодинамічно строгим співвідношенням

$$C_p - C_v = (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)^2 V_m C_B T, \quad (5)$$

де  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$  – коефіцієнти термічного лінійного розширення кристала вздовж відповідних кристалографічних осей;  $V_m$  – молярний об'єм;  $C_B$  – ізотермічний модуль стискування.

Для розрахунку внеску в теплоємність за рахунок термічного розширення кристала графіту за формулою (5) необхідні надійні дані щодо температурних залежностей  $\alpha_a, \alpha_b$  і  $\alpha_c$ . Слід зауважити, що структура графіту є анізотропною, тобто його властивості залежать від кристалографічного напрямку. Однак, якщо розглядати осі, що лежать у площині графенового шару  $\alpha_1(a)$  і  $\alpha_2(b)$ , то кристал проявляє ізоτροпію властивостей, а отже, коефіцієнти термічного лінійного розширення в цих напрямках  $\alpha_a$  і  $\alpha_b$  у формулі (5) будуть аналогічні. Таким чином, для розрахунку ( $C_p - C_v$ ) достатньо лише даних щодо коефіцієнта термічного лінійного розширення (КТЛР) у площині шару графіту та в напрямку, перпендикулярному до нього.

КТЛР графіту раніше були отримані як експериментально [14, 15], так і розрахунком із перших принципів [2]. Однак розрахункові значення істотно відрізняються від експериментальних, особливо для  $\alpha_c$ . Результати експерименту [14], на відміну від [15], подані в широкому температурному інтервалі і мають краще внутрішнє узгодження, тому саме вони були використані для розрахунку внеску за рахунок термічного розширення.

Використовуючи температурні залежності ізобарної теплоємності, отримані за (1), можна розрахувати значення ентальпії ( $H(T) - H(0)$ ), ентропії ( $S(T)$ ) та зведеної енергії Гіббса ( $\Phi(T)$ ) за такими класичними співвідношеннями:

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p(T) dT,$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT,$$

$$\Phi(T) = S(T) - \frac{H(T) - H(0)}{T}.$$

### Результати і їх обговорення

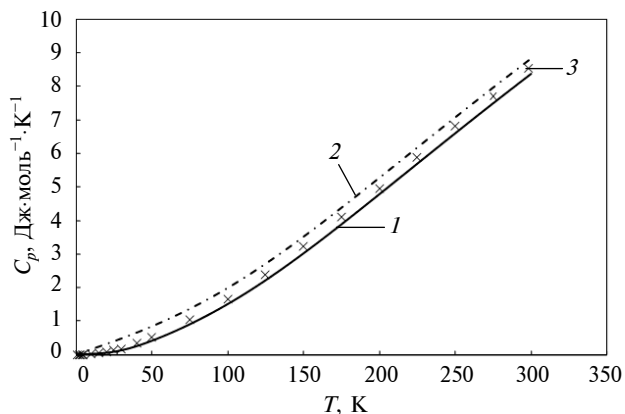
Результати розрахунку низькотемпературної теплоємності графіту та графену разом із узагальненими даними експериментальних досліджень ізобарної теплоємності графіту [1] подані на рисунку, з якого видно, що для графіту вони задовільно узгоджуються з літературою, в той час як для графену є істотно відмінними.

Відмінність результатів розрахунку теплоємності графіту та літературних даних за температури 300 К становить близько 2,5 % і, ймовірно, зумовлена реальними особливостями зразків, використаних для експериментальних досліджень. Адже на практиці в різні роки як стандартний зразок графіту використовувались матеріали, які відрізняються за маркою та виробником (ачесонівський, *росо*-графіт тощо). Крім того, складно передбачити вплив на цю величину полікристалічної природи зразка.

Внаслідок того що дані спектроскопічних досліджень, які були вихідними для розрахунку теплоємності графіту, отримані високоточними методами і на монокристалічних зразках високої чистоти, результати розрахунку мають низьку перевагу над калориметричними даними в

певних напрямках їх застосування. Так, вони дають змогу проводити аналіз впливу інших внесків у теплоємність графіту, зокрема домішок, дефектів, полікристалічності. Крім того, вони є найбільш надійними величинами для порівняння при вивченні особливостей теплоємності та інших термодинамічних властивостей вуглецевих форм, зокрема нанорозмірних, в основі будови яких лежить шарувата гексагональна кристалічна структура (багатостінні нанотрубки, “наноцибулини” тощо).

На окрему увагу заслуговує факт надзвичайно низького рівня внеску в теплоємність графіту за рахунок термічного розширення. Отримані в результаті розрахунку абсолютні значення цієї величини є дуже малими у всьому дослідженому інтервалі, зокрема за температур, близьких до стандартної, та становлять лише близько 0,2 % від величини фононної теплоємності. Це пояснюється особливостями температурної поведінки кристалічної ґратки графіту: коефіцієнт термічного лінійного розширення в площині шару графіту має від’ємні значення, які зменшуються з підвищенням температури до  $\sim 300$  К, що відображається в результатах розрахунку внеску в теплоємність графіту за рахунок термічного розширення за формулою (5).



Низькотемпературна теплоємність: 1 – графіту, 2 – графену, 3 – графіту в [1]

Експериментальні дані щодо теплоємності графену на сьогодні в літературі відсутні, тому аналіз результатів розрахунку здійснювали у порівнянні з літературними даними для графіту, зважаючи на структурну гомологію цих форм вуглецю. Потрібно відзначити, що відсутність даних щодо пружно-динамічних характеристик (коефіцієнтів термічного лінійного розширення та ізотермічного модуля стискування)

графену поки що не дає змоги здійснити розрахунок внеску в його теплоємність за рахунок термічного розширення. Однак наведений вище аналіз причин малих значень цієї складової теплоємності для графіту дає можливість зробити припущення, що для графену вони будуть ще меншими, адже основна причина об’ємного термічного розширення графіту – збільшення відстані між шарами – в цьому разі відсутня. Таким чином,  $C_p - C_v$  для графену матиме значення, істотно менші від похибок вимірювання в сучасних методах дослідження теплоємності, а отже, справедливе співвідношення

$$C_{ph} = C_v \approx C_p, \quad (6)$$

що дає змогу використовувати як ізобарну теплоємність графену її фононну складову.

Розраховані значення низькотемпературної теплоємності графену істотно перевищують відповідні значення для графіту в усьому дослідженому інтервалі (при 20 К в 4,5 разу, при 300 К – на 5,5 %), причому спостерігається їх стрімке зростання вже за найнижчих температур. Ці особливості можна пояснити, аналізуючи фононний спектр графену: для нього характерні аномально низькоенергетичні коливання, які є істотно збудженими вже за близьких до 0 К температур. Наявність сусідніх шарів у графіті перешкоджає виникненню подібних мод, що й призводить до істотної різниці значень теплоємності графену та графіту за низьких температур. При підвищенні температури і збудженні більш високоенергетичних коливань слід очікувати, що температурні залежності теплоємності зближаться, однак очевидно, що за температур, нижчих за стандартну, цей ефект все ще є значним.

Результати розрахунку теплоємності графену можуть бути використані для аналізу особливостей теплоємності як самого графену, так і різних вуглецевих наноструктур, зокрема одно- і двошарових нанотрубок, структура яких являє собою скручений у циліндр графеновий шар. Крім того, ці результати можуть бути використані для отримання значень термодинамічних властивостей цього матеріалу і, як наслідок, термодинамічного розрахунку процесів та систем з його участю. Це є надзвичайно важливим з огляду на відсутність продуктивних методів синтезу графену, його високу вартість, а отже, низьку ефективність емпіричних досліджень.

Отримані температурні залежності низькотемпературної теплоємності графіту та графену

Таблиця. Розраховані стандартні значення основних термодинамічних функцій графіту і графену

Структура	$H^0(298,15\text{ К}) - H^0(0\text{ К})$	$C_p^0(298,15\text{ К})$	$S^0(298,15\text{ К})$	$\Phi^0(298,15\text{ К})$
	Дж·моль <sup>-1</sup>	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
Графен	1135,4	8,765	9,394	5,586
Графіт	1003,1	8,306	4,036	0,672
Графіт [1]	1054,4	8,527	5,732	2,196

дали змогу провести розрахунок значень їх основних термодинамічних характеристик: ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса, стандартні значення яких подано в таблиці та рекомендовано до практичного застосування.

Особливий інтерес становить порівняльний аналіз стандартних значень ентальпії графіту й графену (див. таблицю), адже, зважаючи на виконання для обох структур вуглецю умови (6), ця величина є мірою їх внутрішньої енергії:

$$H^0(298,15\text{ К}) - H^0(0) = \int_0^{298,15} C_p^0(T) dT \approx \int_0^{298,15} C_v^0(T) dT = U^0(298,15\text{ К}) - U^0(0).$$

Істотне перевищення відповідного значення для графену над таким для графіту може вказувати на його метастабільну природу. Відмінності ж значень зведеної енергії Гіббса ілюструють характер поведінки цих структур вуглецю: за інших рівних умов перебіг процесу за участю графену набагато більш імовірний, ніж за участю графіту. З іншого боку, в процесі синтезу графену визначальним має бути вплив кінетичних факторів, адже його формування призводить до меншого зниження повної енергії системи порівняно з графітом, а тому є менш імовірним.

Розраховані температурні залежності теплоємності графену та графіту, а також їх основні термодинамічні функції є зручними засобами при здійсненні аналізу особливостей термодинамічних властивостей вуглецевих наноматеріалів з шаруватою структурою, зокрема вуглецевих нанотрубок, оскільки вони дають мож-

ливість відокремити аспекти, притаманні класу шаруватих вуглецевих матеріалів загалом, від впливу переходу речовини в наностан, тобто формування наноструктури, розмірного фактора тощо.

### Висновки

Отримані розрахунком за спектроскопічними й пружно-динамічними характеристиками температурні залежності теплоємності, а також значення ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса графіту задовільно узгоджуються з літературними даними, тоді як для графену спостерігається істотне перевищення, що, ймовірно, зумовлено особливостями його фононного спектра. Виявлені відмінності термодинамічних властивостей цих двох вуглецевих форм вказують на те, що графен, порівняно з графітом, є структурою з більшим запасом внутрішньої енергії, тобто з термодинамічної точки зору є менш стійким, а отже, має більшу реакційну здатність, а його утворення в процесі синтезу є менш імовірним.

Отримані температурні залежності теплоємності кристалічних ґраток графіту і графену та значення їх термодинамічних характеристик можуть бути використані як "нульовий рівень" при вивченні особливостей термодинамічних властивостей реальних зразків форм вуглецю, які мають шарувату гексагональну будову, зокрема одно- та багатостінних нанотрубок.

У подальшому необхідне експериментальне дослідження термодинамічних властивостей графену, яке б дало можливість підтвердити їх величини, отримані розрахунково, та результати розрахунку фононних характеристик цього вуглецевого матеріалу.

1. R. Hultgren et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973, 1440 p.
2. N. Mounet and N. Marzari, "First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic

properties of diamond, graphite, and derivatives", Phys. Rev. B, vol. 71, no. 20, pp. 205214, 2005.

3. Васильєв О.О., Муратов В.Б., Дуда Т.І. Розрахунок теплоємності алмазу за його спектроскопічними та

- пружно-динамічними характеристиками // Наукові вісті "КПІ". – 2010. – № 3. – С. 14–23.
4. *O.O. Vasiliev et al.*, "The study of low-temperature heat capacity of diamond: Calculation and experiment", *J. Superhard Mater.*, vol. 32, no. 6, pp. 375–382, 2011.
  5. *C. Oshima*, "Surface phonon dispersion curves of graphite (0001) over the entire energy region", *Solid State Commun.*, vol. 65, no. 12, pp. 1601–1604, 1988.
  6. *H. Yanagisawa et al.*, "Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calculation", *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, no. 2, pp. 133–136, 2005.
  7. *S. Siebentritt et al.*, "Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound", *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 12, pp. 7927–7934, 1997.
  8. *R. Nicklow et al.*, "Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite", *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 12, pp. 4951–4962, 1972.
  9. *J. Maultzsch et al.*, "Phonon Dispersion in Graphite", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 7, pp. 1–4, 2004.
  10. *O. Dubay and G. Kresse*, "Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 3, pp. 035401–035415, 2003.
  11. *A. Grüneis et al.*, "Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by Raman spectroscopy", *Ibid.*, vol. 65, no. 15, pp. 155405–155419, 2002.
  12. *C. Mapelli et al.*, "Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons", *Ibid.*, vol. 60, no. 18, pp. 12710–12725, 1999.
  13. *S. Reich and C. Thomsen*, "Raman spectroscopy of graphite", *Phil. Trans. A*, vol. 362, no. 1824, pp. 2271–2288, 2004.
  14. *H. Pierson*, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, Processing and Applications*. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1993, 402 p.
  15. *A.C. Bailey*, "Anisotropic Thermal Expansion of Pyrolytic Graphite at Low Temperatures", *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, pp. 5088–5091, 1970.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
27 травня 2013 року