

04,01

Термоэдс биоуглерода бука

© И.А. Смирнов¹, Б.И. Смирнов¹, Т.С. Орлова¹, Cz. Sulkovski², H. Misiorek², A. Jezowski², J. Muha²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Wroclaw, Poland

E-mail: Igor.Smirnov@mail.ioffe.ru, Smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2011 г.)

В интервале температур 5–300 К проведено измерение термоэдса S высокопористых образцов биоуглерода бука, имеющих каналные поры микронных размеров, вытянутые вдоль направления роста дерева. Образцы приготовлены с помощью пиролиза дерева бука в токе аргона при различных температурах карбонизации (T_{carb}). Измерение S проведено вдоль и поперек каналных пор, что позволило оценить ее анизотропию. При всех измеренных температурах на кривых $S(T_{\text{carb}})$ обнаружено существенное увеличение S при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$. Этот результат согласуется с литературными данными, полученными для других физических параметров, включая электропроводность этих биоуглеродов, указывающих на то, что при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ в них происходит фазовый переход типа изолятор (при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$)–металл (при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$). О наличии такого перехода свидетельствует также и характер температурных зависимостей $S(T)$ образцов биоуглерода бука, приготовленных при T_{carb} выше и ниже 1000°C .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (П-03), Министерства Науки и Высшего образования Польши (проект N 202259939) и в рамках двустороннего соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

Исследования физических свойств углеродных материалов давно привлекали к себе внимание экспериментаторов и теоретиков. Однако изучению их термоэдса S посвящено не так много работ, хотя из этих данных можно получить полезные сведения о параметрах зонной структуры исследуемых материалов, а также о характере электрон-фононных взаимодействий в них.

Первый серьезный обзор, посвященный обсуждению имеющихся в литературе данных о термоэдсе углеродных материалов, был опубликован в 1916 г. [1]. В последующие годы интенсивной теоретической и экспериментальной деятельности в области изучения термоэдса этих материалов не наблюдалось, но систематические исследования температурных зависимостей $S(T)$ различных достаточно многочисленных представителей семейства углеродных материалов проводились и продолжают проводиться в настоящее время. В последние годы появился интерес к изучению зависимости $S(T)$ новых представителей углеродных материалов: графенов [2], нанопористого углерода [3] и биоуглерода [4,5]. Настоящая работа посвящена исследованию $S(T)$ биоуглерода дерева бука.

Биоуглеродные материалы получают путем пиролиза (карбонизации) соответствующего дерева в токе аргона при различных температурах карбонизации T_{carb} [6–9]. Полученный таким образом биоуглерод в русскоязычной литературе часто называют биоуглеродной матрицей, а в англоязычной — precursor, carbon template, carbon reform.

Следует различать два вида биоуглерода, приготовленного на основе дерева. Для получения биоуглерода

первого вида карбонизации подвергается природное дерево. Такой биоуглерод имеет каналный вид пористости, достигающей $\sim 75 \text{ vol.}\%$. Пустые каналные поры („питательные“ каналы дерева микронных размеров) располагаются в нем вдоль направления роста дерева. Это приводит к появлению анизотропии физических параметров при измерении их вдоль и поперек каналных пор образца.

Ко второму виду биоуглерода относятся материалы, полученные путем прессовки древесных опилок („микродревесной фибры“) соответствующих сортов дерева [10,11], которые прошли процесс карбонизации, как и в случае биоуглерода первого вида. В англоязычной литературе такой углеродный материал называют wood artificial fiberboards (WAF). Анизотропия физических параметров у таких материалов отсутствует, но она может появиться, если в результате прессовки возникнет направленное расположение отдельных частиц фибры, в которых сохранились каналные поры.

Далее мы приводим сведения о некоторых физических параметрах биоуглерода, которые будут необходимы при обсуждении полученных в настоящей работе результатов.

1) На основании проведенных рентгеноструктурных исследований [12–15] биоуглеродов ряда пород дерева была предложена модель строения их углеродных каркасов. Было показано, что эти каркасы формируются из наноконпозитов [16], состоящих из аморфного углерода и нанокристаллитов двух типов: трехмерных „графитовых осколков“, сформированных в зависимости от величины T_{carb} из двух и более углеродных слоев, и двумерных слоев графена. По мере роста T_{carb} доля

аморфной составляющей в нанокompозитах уменьшается по сравнению с нанокристаллической фазой.

2) При исследовании влияния температуры отжига T_{HT} для различных углей и аморфного углерода (soft, hard carbon) и T_{carb} для биоуглеродов обоих видов на поведение их физико-химических, структурных, механических, акустических, тепловых и электрических свойств [8,10,11,16–18] было показано, что при „критической“ температуре T_{cr} , соответствующей величине $T_{carb}(T_{HT}) \sim 1000^\circ\text{C}$, в этих материалах происходит фазовый переход изолятор (при $T_{carb}(T_{HT}) < 1000^\circ\text{C}$)–металл (при $T_{carb}(T_{HT}) > 1000^\circ\text{C}$). Особенно ярко этот эффект проявился у биоуглерода WAF и бука на зависимостях удельного электросопротивления $\rho(T_{carb})$ [11,16]. Было сделано заключение, что для образцов с $T_{carb} < 1000^\circ\text{C}$ и $T_{carb} > 1000^\circ\text{C}$ главную роль в поведении $\rho(T_{carb})$ играют соответственно аморфная и нанокристаллическая фазы углеродного нанокompозита. Для образцов с $T_{carb} < 1000^\circ\text{C}$ зависимость $\rho(T)$ согласуется с законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка систем с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, а образцы, полученные при $T_{carb} > 1000^\circ\text{C}$, относятся к разупорядоченным металлическим системам с зонной проводимостью [11].

В литературе имеются весьма скудные сведения о термоэдс в биоуглеродах обоих видов. Известны лишь две работы, в которых в интервале 5–300 К измерялась S для биоуглерода дерева сапели при $T_{carb} = 1000^\circ\text{C}$ [4] и биоуглерода дерева белой сосны при $T_{carb} = 1000$ и 2400°C [5]. Измерений S для биоуглерода WAF не проводилось.

Первой задачей настоящей работы было расширить круг биоуглеродных материалов, для которых проведено исследование $S(T)$. С этой целью предполагалось измерить в интервале 5–300 К $S(T)$ для образцов биоуглерода дерева бука, полученных при $T_{carb} = 800, 1000$ и 2400°C .

В теоретической работе [19] было показано, что термоэдс очень чувствительна к механизму проводимости носителей тока в исследуемом материале. Это проявляется как в ее температурной зависимости, так и в ее величине. В области прыжковой проводимости при низких температурах $S \sim T^{0.5}$, а ее величина больше, чем у разупорядоченной металлической системы с зонной проводимостью.

Отсюда следует вторая задача, которую необходимо решить в настоящей работе, — проанализировать полученные экспериментальные данные $S(T)$ для образцов биоуглерода бука, приготовленных при T_{carb} ниже (800°C) и выше ($1000, 2400^\circ\text{C}$) критической температуры T_{cr} фазового перехода изолятор–металл, который наблюдался в этой системе [11,16], и сравнить результаты с теоретическими выводами работы [19].

2. Образцы и методика измерений

Термоэдс биоуглерода бука измерялась на образцах, полученных при $T_{carb} = 800$ (BE-C-800),

1000 (BE-C-1000) и 2400°C (BE-C-2400), которые использовались нами в предыдущих работах [15,16] для исследования их удельной электропроводности и теплопроводности. Образцы приготавливались по стандартной методике, использованной в [6–9] и кратко упомянутой во Введении. Подробные сведения об этих образцах (включая и их рентгеноструктурные данные) можно найти в [15,16]. Приведем лишь те из них, которые могут представлять интерес для настоящей работы. Средняя плотность углеродных каркасов всех исследованных образцов биоуглерода бука равна $\sim 1.49 \text{ g/cm}^3$. Пористость образцов BE-C-800 составляет $\sim 47 \text{ vol.}\%$, а образцов BE-C-1000 и BE-C-2400 $\sim 60 \text{ vol.}\%$. Термоэдс измерялась в интервале 5–300 К с помощью стандартной диффузионной методики.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные данные по температурным зависимостям термоэдс, измеренным вдоль ($S_{||}$) и поперек (S_{\perp}) пустых каналов образцов BE-C-800, BE-C-1000 и BE-C-2400. Далее приведем наши комментарии и выводы относительно полученных результатов.

1) Термоэдс образцов BE-C-800 и BE-C-2400 во всем исследованном интервале температур имеет знак „плюс“, а у образцов BE-C-1000 при уменьшении температуры ниже 65–75 К происходит смена знака (с „плюса“ на „минус“).

2) Характер температурной зависимости $S(T)$ биоуглеродов бука идентичен таковому для биоуглеродов сапели [4] и белой сосны [5].

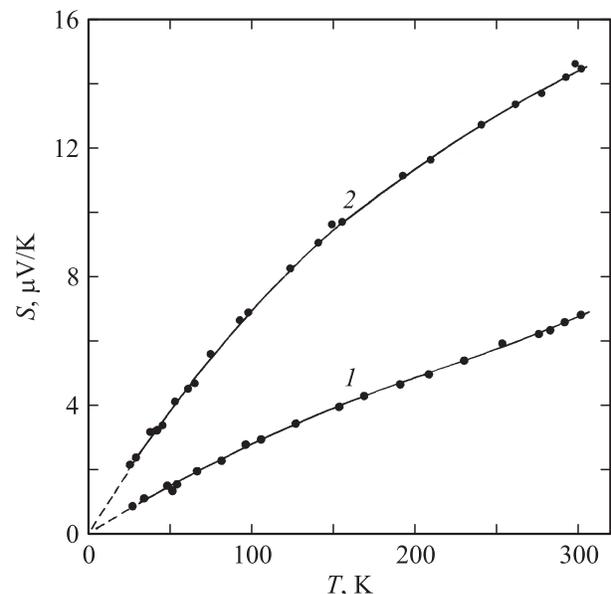


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс образца BE-C-800. 1 — $S_{||}$, 2 — S_{\perp} .

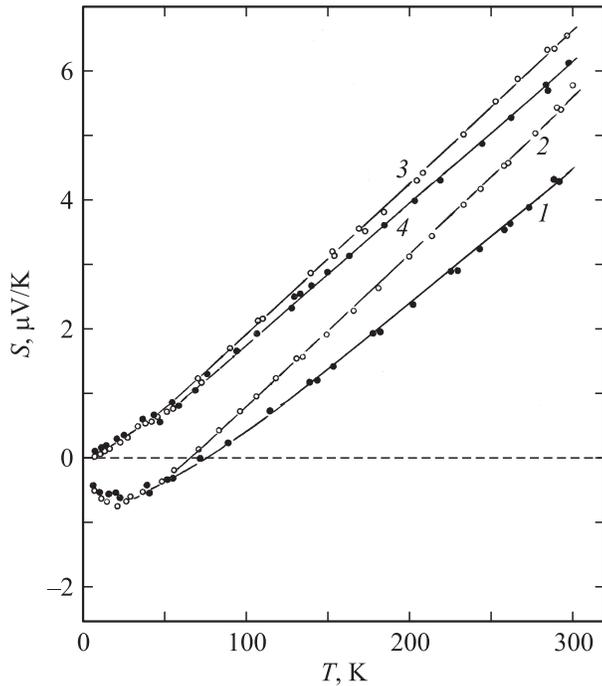


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс образцов BE-C-1000 (1 — S_{\parallel} , 2 — S_{\perp}) и BE-C-2400 (3 — S_{\parallel} , 4 — S_{\perp}).

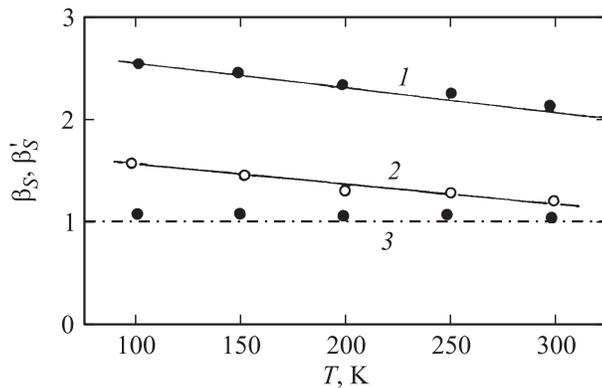


Рис. 3. Величина анизотропии термоэдс β_S образцов BE-C-800 (1), BE-C-1000 (2) и β'_S образца BE-C-2400 (3). Штрихпунктирная прямая соответствует величине $\beta_S = 1$.

3) В интервале 100–300 К для всех образцов биоуглерода бука наблюдается анизотропия термоэдс (рис. 3). Однако у образцов BE-C-1000 и BE-C-2400 при температурах ниже 50–75 К (рис. 2) она практически исчезает. Этого не происходит у образца BE-C-800.

Необходимо отметить еще две особенности в поведении анизотропии термоэдс биоуглерода бука в интервале 100–300 К.

а) Величина анизотропии для образцов BE-C-800 и BE-C-1000 характеризуется отношением $\beta_S = S_{\perp}/S_{\parallel}$ (как это имело место и для биоуглерода сапели [34]). Однако для образца BE-C-2400 $\beta'_S = S_{\parallel}/S_{\perp}$.

б) Для образцов BE-C-800, BE-C-1000 и BE-C-2400 значения анизотропии теплопроводности $\beta_{\kappa} = \kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ [15] в интервале температур 100–300 К лежат в пределах 2–2.6 и существенно не зависят от величины T_{carb} . В случае термоэдс значения анизотропии заметно зависят от величины T_{carb} . Она больше для образцов BE-C-800, BE-C-1000 (~ 2.5 – 2.0) и близка к 1 для образца BE-C-2400.

4) К наиболее интересным результатам, полученным для $S(T)$ биоуглерода бука, можно отнести данные, представленные на рис. 4 и 5. На рис. 4 приведены результаты для $S_{\parallel}(T)$ образцов биоуглерода бука в зависимости от T_{carb} . Там же для сравнения представлены данные работы [20] для $S(T_{\text{HT}})$ „мягкого углерода“ (soft carbon), отожженного при различных температурах T_{HT} . На вставке к рис. 4 приведены значения $S_{\perp}(T_{\text{carb}})$ для всех исследованных в работе образцов биоуглерода бука (см. рис. 1 и 2).

Из представленных на рис. 4 зависимостей $S_{\parallel}(T_{\text{carb}})$ и $S_{\perp}(T_{\text{carb}})$ для биоуглерода бука видно, что при $T_{\text{carb}} < 1000^{\circ}\text{C}$, которая считается критической температурой (T_{cr}) для фазового перехода изолятор–металл в этих материалах [11], наблюдается заметный рост величины S . Таким образом, можно сделать вывод, что полученные данные для термоэдс биоуглерода бука подтверждают наличие в нем фазового перехода изолятор–металл. Относительно наличия или отсутствия у биоуглерода бука максимума на кривой $S(T_{\text{carb}})$, который наблюдался для отожженных образцов мягкого углерода [20], сказать что-либо пока невозможно, поскольку мы не проводили измерения $S(T_{\text{carb}})$ у образцов биоуглерода бука при T_{carb} в районе 1500–2000 $^{\circ}\text{C}$.

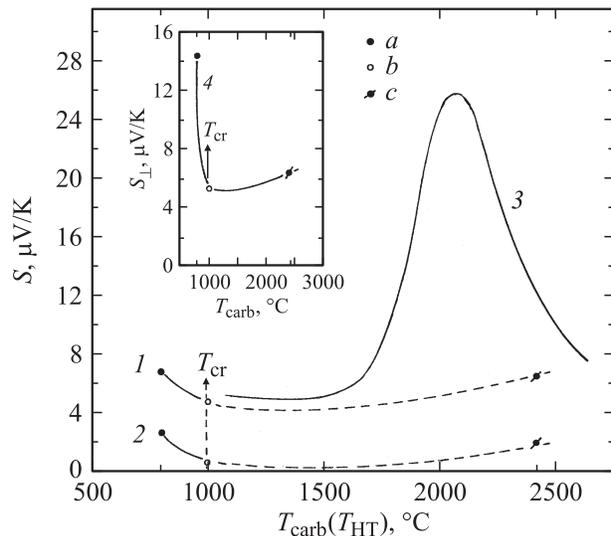


Рис. 4. Поведение термоэдс биоуглерода бука в зависимости от T_{carb} (1, 2, 4) и мягкого углерода [20] в зависимости от температуры отжига T_{HT} (3). 1, 2 — S_{\parallel} для 300 и 100 К соответственно, 4 — S_{\perp} для 300 К. a–c — данные для образцов BE-C-800, BE-C-1000 и BE-C-2400 соответственно. Величина S при 300 К для мягкого углерода (3) измерена относительно платины.

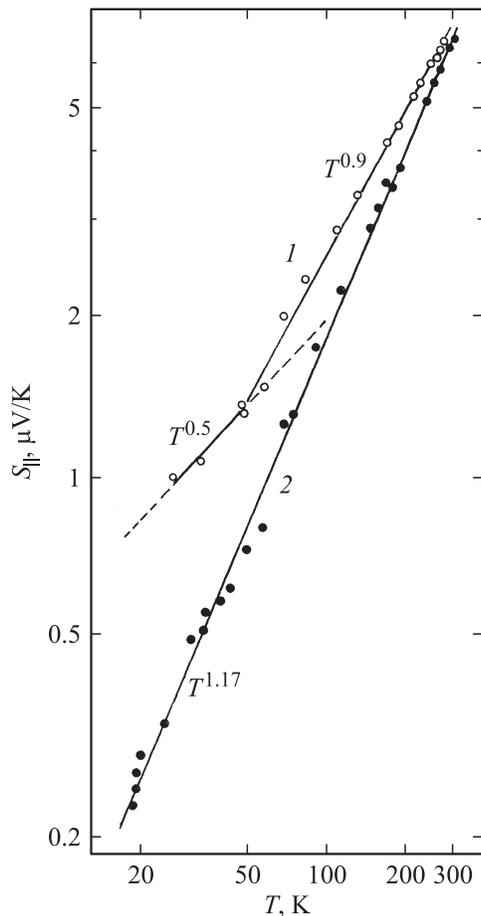


Рис. 5. Температурные зависимости термоэдс $S_{||}$ образцов ВЕ-С-800 (1) и ВЕ-С-2400 (2) в логарифмическом масштабе.

5) На рис. 5 в логарифмическом масштабе представлены данные для $S_{||}(T)$ образцов ВЕ-С-800 и ВЕ-С-2400. У первого образца в области низких температур 5–50 К $S_{||} \sim T^{0.5}$, а при $T > 50$ К $S_{||} \sim T$. Для второго образца во всем исследованном интервале температур (5–300 К) $S_{||} \sim T$. Полученные температурные зависимости термоэдс $S_{||}(T)$ и ее величина хорошо согласуются с теоретическими выводами, сделанными в работе [19] для поведения зависимости $S(T)$ материалов в области прыжковой и металлической проводимости. Таким образом, на основании проведенных измерений $S(T)$ можно сделать заключение, что в образцах биоуглерода бука, приготовленных при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$, наблюдается прыжковый, а у полученных при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ — металлический тип проводимости носителей тока.

Рассмотрим некоторые соображения, относящиеся к углеродным каркасам биоуглерода, полученного на основе различных пород дерева. Как отмечалось во Введении, а также в [16], эти углеродные каркасы конструируются из специфических углеродных наноконструкций, состоящих из аморфного углерода, „графитовых осколков“ и графена. Было интересно посмотреть, как соотносятся термоэдс объемных материалов, составля-

ющих углеродные наноконструкты, с S исследованного биоуглерода бука.

Термоэдс аморфного углерода — шунгита [21] — составляет ~ 15.5 и $5.5 \mu\text{V/K}$ для 300 и 100 К соответственно, что заметно превышает значения S для образца ВЕ-С-800, так и должно быть, если придерживаться структурной схемы биоуглерода, принятой в настоящей работе.

На рис. 6 приведены данные для $S(T)$ пиролитического и компактного графита, измеренных вдоль осей a и c при температурах 100–300 К [22]. Там же представлены полученные в настоящей работе зависимости $S(T)$ для образцов ВЕ-С-800, ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400. Результаты такого сравнения оказались интересными и очень неожиданными. Термоэдс всех исследованных образцов биоуглерода бука совпала с набором данных для $S(T)$ графита, измеренного вдоль оси c , как по знаку, так и по величине и температурной зависимости.

Коэффициент термоэдс графена, измеренный в интервале 4–380 К [2], по величине (от единиц при 4 К

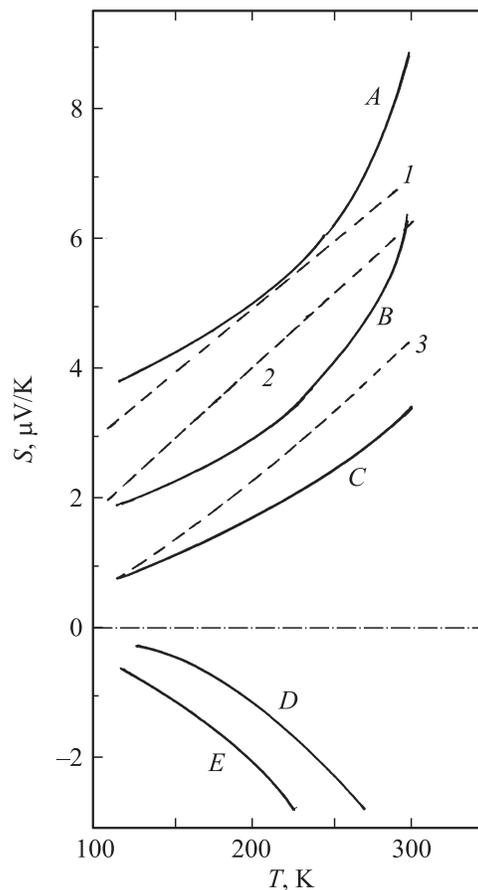


Рис. 6. Температурные зависимости термоэдс пиролитического графита A, C, D, E и компактного образца графита B из работы [22]. Для образцов A, B, C измерения S проводились вдоль оси c , для образцов D и E — вдоль оси a . Штриховые линии 1–3 — данные для биоуглерода бука (образцы ВЕ-С-800, ВЕ-С-2400 и ВЕ-С-1000 соответственно). Штрихпунктирная прямая соответствует значению $S = 0$.

до $\sim 100 \mu\text{V/K}$ при 300 К) и по знаку (имеет отрицательное значение) сильно отличается от поведения $S(T)$ биоуглерода бука.

Проводить численное сравнение величин $S(T)$ материалов, составляющих углеродный наноккомпозит, с данными для $S(T)$ биоуглерода бука не так просто. Необходимо учитывать процентный состав исходных компонентов, входящих в наноккомпозит, что несложно, но очень трудно оценить влияние на величину S материалов, составляющих наноккомпозит, при уменьшении их размеров до нескольких нанометров [23,24].

4. Заключение

Впервые в интервале 5–300 К измерена термоэдс S образцов биоуглерода бука, приготовленных путем пиролиза дерева бука в токе аргона при температурах карбонизации $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°C . Исследованные образцы имели большую величину канальной пористости (46–60 vol.%). Пустые каналы микронных размеров располагались в них вдоль направления роста дерева. Для исследования $S(T)$ использовались образцы, на которых в [15,16] измерялись структурные параметры, удельное электросопротивление и теплопроводность.

На основании измерений $S(T)$ и зависимостей S от величины T_{carb} , при которой готовились образцы биоуглерода бука, было показано, что при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ у них наблюдается фазовый переход типа изолятор (при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$)–металл (при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$).

Полученные температурные зависимости $S(T)$ для образцов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800$ и 2400°C , согласуются с имеющимися теоретическими представлениями [19] о том, что у первых из упомянутых образцов наблюдается прыжковая, а у вторых — металлическая проводимость носителей тока.

Для всех исследованных образцов оценена величина анизотропии S .

Авторы благодарят К.Т. Faber (Northwestern University, USA) и J. Martinez-Fernandez (Universidad de Sevilla, Spain) за предоставление исследуемых образцов биоуглерода бука.

Список литературы

- [1] M. La Rosa. *Nuovo Cimento* **12**, 284 (1916).
- [2] J.H. Seol, I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Petter, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Briodo, N. Mingo, R.S. Ruoff, L. Shi. *Science* **328**, 213 (2010).
- [3] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 758 (2002).
- [4] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jesowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 2123 (2009).
- [5] А.Т. Бурков, С.В. Новиков, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Cz. Sulkowski, A. Jezowski. *ФТТ* **52**, 2191 (2010).
- [6] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Domínguez-Rodríguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [7] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [8] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 267 (1997).
- [9] C. Zollfrank, H. Siber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).
- [10] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 15 (2003).
- [11] В.В. Попов, Т.С. Орлова, Е. Enrique Magarino, V.A. Bautista, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **53**, 259 (2011).
- [12] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jesowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [13] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jesowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [14] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jesowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [15] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jesowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 1045 (2010).
- [16] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jesowski, M.C. Vera. *ФТТ* **53**, 2278 (2011).
- [17] J.C. Hernandez, I. Hernandez-Calderon, C.A. Luengo, R. Tsu. *Carbon* **20**, 201 (1982).
- [18] F. Carmona, P. Delhaes, G. Keryer, J.P. Manceau. *Solid State Commun.* **14**, 1183 (1974).
- [19] I.P. Zvyagin. *Phys. Status Solidi (b)* **58**, 443 (1973).
- [20] E.E. Loebner. *Phys. Rev.* **102**, 46 (1956).
- [21] Л.С. Парфеньева, Т.И. Волконская, В.В. Тихонов, И.Н. Куликова, И.А. Смирнов, Н.Н. Рожкова, А.З. Зайденберг. *ФТТ* **36**, 1150 (1994).
- [22] L.C.F. Blackman, P.H. Dundas, A.R. Ubbelohde. *Proc. R. Soc. Lond. A* **255**, 293 (1960).
- [23] S.V. Faleev, F. Leonard. *Phys. Rev. B* **77**, 214304 (2008).
- [24] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. *УФН* **180**, 821 (2010).