

# Теплоемкость биоуглеродной матрицы дерева сосны и композита биоуглерод/медь на ее основе

© И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D.W. Wlosewicz\*, H. Misiorek\*,  
A. Jezowski\*, T.E. Wilkes\*\*, K.T. Faber\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

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

\*\* Department of Materials and Engineering, Robert R. McCormick School of Engineering and Applied Science,  
Northwestern University,  
Campus Drive, Evanston, USA

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2009 г.)

В интервале температур 80–300 К измерена теплоемкость при постоянном давлении  $C_p(T)$  у высокопористых аморфных биоуглеродных матриц (биоуглерода) белой сосны, приготовленных путем пиролиза (карбонизации) в токе аргона при температурах карбонизации  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ . В том же интервале температур определены  $C_p(T)$  композитов биоуглерод/медь, приготовленных на основе полученных биоуглеродных матриц. Показано, что для композитов выполняется правило смеси, т.е.  $C_p(T)$  композита равно сумме теплоемкостей формирующих его материалов, взятых в соответствующих пропорциях. У биоуглеродных матриц белой сосны, приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , вычислены длины свободного пробега фононов и с их помощью оценены размеры нанокристаллитов, формирующих углеродные каркасы этих матриц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-91353 ННФ\_а) и программ Президиума РАН (П-03, П-27).

The financial support for T.E.W. and K.T.F. from the U.S. National Science Foundation under grant DMR-0710630 is gratefully acknowledged.

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

## 1. Введение

Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости биоуглеродной матрицы (биоуглерода) белой сосны и композита биоуглерод/медь, сконструированного на ее основе.

Биоуглерод является новым физическим объектом еще недостаточно полно изученным, но обладающим набором уникальных свойств [1–10]. Он представляет собой аморфный (рентгеноаморфный) высокопористый углеродный материал с канальным типом пор, который получают путем пиролиза (карбонизации) в токе аргона при определенных температурах  $T_{\text{carb}}$  различных сортов дерева [1–4].

Композит биоуглерод/наполнитель также вызывает интерес у экспериментаторов в качестве нового физического объекта для исследований и потенциального материала для практических приложений. Он готовится путем введения различными способами в канальные поры соответствующей биоуглеродной матрицы различных наполнителей — металлов, органики и др. [4].

Сведения о теплоемкости рассмотренных выше объектов могут дать дополнительную информацию об их физической сущности. Теплоемкость биоуглеродной матрицы белой сосны и композитов на ее основе пока не измерялась. Теплоемкость композита поликристаллический графит/медь измерялась в интервале 50–300°С

в [11,12]. Ранее мы провели исследования теплоемкости при постоянном давлении ( $C_p$ ) у биоуглеродных матриц белого эвкалипта [7] и сапели [10].

Биоуглеродные матрицы обладают интересной кристаллической структурой. Так, например, при исследовании рентгеноструктурных свойств биоуглеродных матриц белого эвкалипта [6] и сапели [9], полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , и белой сосны [8], приготовленной при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , было показано, что их углеродные каркасы формируются из аморфного углерода и наночастиц (нанокристаллитов) двух видов: 1) „графитовых осколков“ (трехмерные частицы); 2) беспорядочно ориентированных отдельных слоев графита (двумерные частицы). Размер наночастиц зависит от их вида и величины  $T_{\text{carb}}$ , при которой были получены соответствующие биоуглеродные матрицы. Для всех трех рассмотренных выше биоуглеродных матриц, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , размер наночастиц первого  $D_1$  и второго  $D_2$  видов составлял соответственно 11–12 и  $\sim 30 \text{ \AA}$  [6,9]. Для биоуглеродной матрицы белой сосны, приготовленной при  $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ , размер частиц был немного выше:  $D_1 \sim 30 \text{ \AA}$  и  $D_2 \sim 68\text{--}70 \text{ \AA}$  [8]. Размеры частиц  $D_1$  были оценены нами также и из расчетных значений для длин свободного пробега фононов  $l(T)$ , полученных из экспериментальных данных для теплоемкости [7,10], фононной (решеточной) теплопроводности  $\kappa_{\text{ph}}$  [6,8] и скорости звука  $v$  [2] для биоуглеродных

матриц белого эвкалипта [7] и сапели [10], приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ . Полученные в результате таких расчетов величины  $D_1$  хорошо совпали с размерами нанокристаллитов, определенными для этих материалов из рентгеноструктурных измерений.

Перед настоящим исследованием стояли следующие задачи.

1) Провести измерения  $C_p(T)$  в интервале 80–300 К на образцах биоуглеродной матрицы белой сосны, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , а также измерить  $C_p(T)$  в том же интервале температур у композитов биоуглерод/медь, приготовленных на основе указанных выше биоуглеродных матриц.

2) Проверить, будет ли выполняться правило смеси для  $C_p(T)$  композита биоуглерод/медь.

3) Провести расчет величины длин свободного пробега фононов для образцов биоуглеродной матрицы белой сосны, приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , с помощью полученных в настоящем эксперименте данных для  $C_p(T)$  и известных из литературы значений для  $\chi_{\text{ph}}$  и  $\nu$ .

## 2. Приготовление образцов, методика измерений

Теплоемкость при постоянном давлении измерялась на образцах биоуглеродной матрицы белой сосны, полученных и исследованных в работе [8]. Измерения проводились на образцах PI-C-1000 и PI-C-2400, приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , ориентированных вдоль пустых „питательных“ каналов дерева. Приготовление образцов и их идентификация подробно описаны в [8]. Напомним основные параметры этих образцов, которые потребуются при обсуждении полученных в настоящей работе экспериментальных результатов. Пористость и плотности углеродных каркасов у обоих видов образцов, согласно [8], равны соответственно  $\sim 75 \text{ vol.}\%$  и  $\sim 1.56 \text{ g/cm}^3$ , а поперечный размер пор (каналов) для образцов, приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 800\text{--}1800^\circ\text{C}$ , варьируется от 4–8 до  $50 \mu\text{m}$  [3,13,14]. Из микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 [8,9], можно было заключать, что биоуглеродная матрица белой сосны имеет более упорядоченную структуру канальных пор по сравнению с матрицами, полученными для других видов дерева (белого эвкалипта, бука, дуба, тополя и др.).

Композиты биоуглеродная матрица белой сосны/медь приготавливались на основе образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 путем инфильтрации в них в вакууме расплавленной меди. Таким образом, они выступали в роли „контейнеров“ для меди. В результате были получены образцы PI-C/Cu-1000 и PI-C/Cu-2400 со следующими параметрами: процент заполнения в них медью канальных пор, их плотность и остаточная пористость составляли соответственно 64.74 и 69.48 vol.%, 6.42 и  $6.94 \text{ g/cm}^3$  и 10.26 и 5.52 vol.%.

Измерение теплоемкости при постоянном давлении в интервале 80–300 К проводилось с помощью импульсного квазиадиабатического метода [15].

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены полученные экспериментальные значения  $C_p(T)$  соответственно для образцов PI-C-1000, PI-C-2400 и PI-C/Cu-1000, PI-C/Cu-2400.

На рис. 3 приведен набор данных для  $C_p(T)$  композита PI-C/Cu-1000 и  $C_p(T)$  компонент, его формирующих: ме-

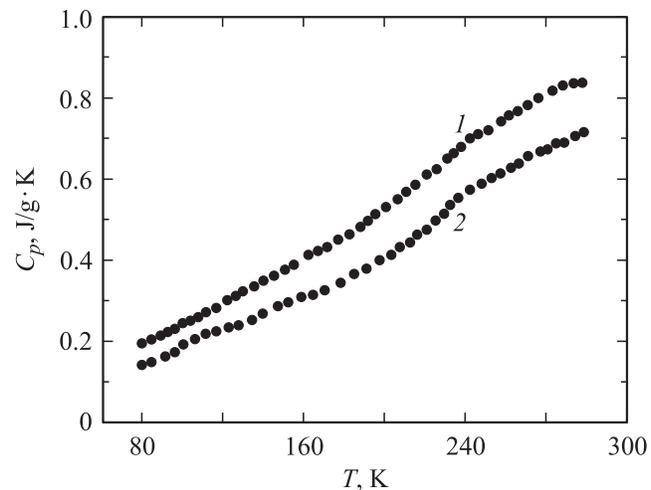


Рис. 1. Температурные зависимости  $C_p$  образцов биоуглеродной матрицы белой сосны. 1 — PI-C-1000, 2 — PI-C-2400.

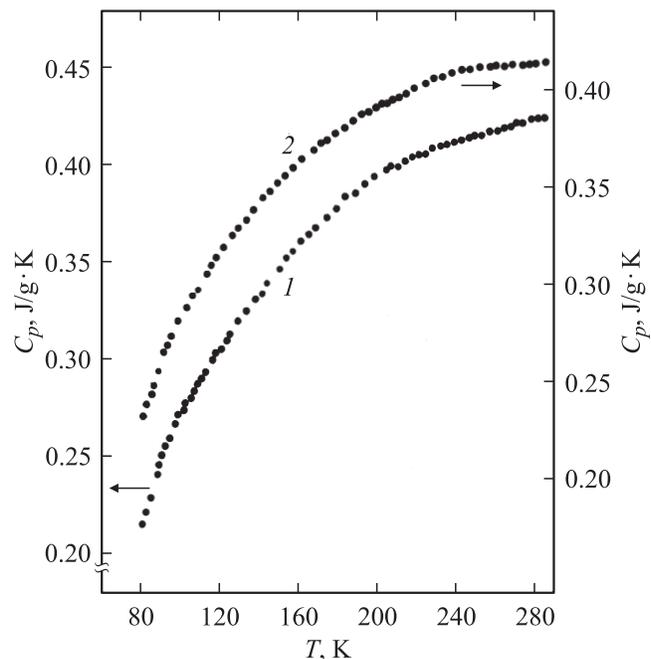
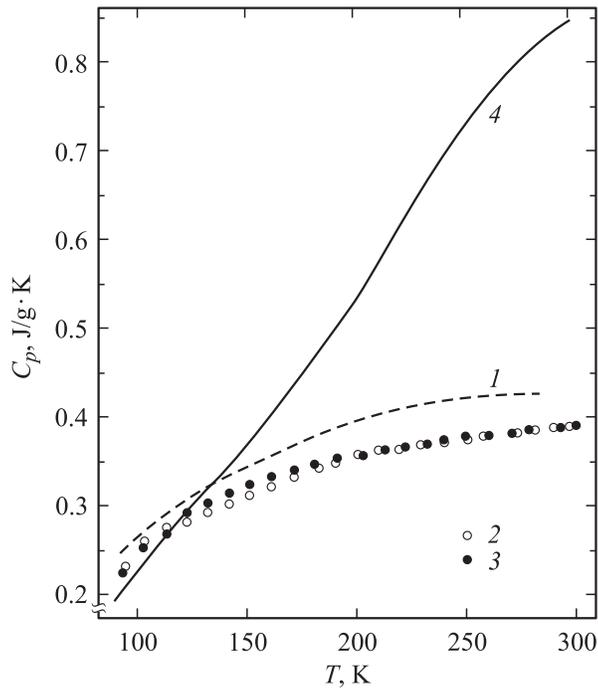


Рис. 2. Температурные зависимости  $C_p$  образцов композитов биоуглеродная матрица/медь. 1 — PI-C/Cu-1000, 2 — PI-C/Cu-2400.



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $C_p$  различных образцов. 1 — PI-C/Cu-1000, 2, 3 — Cu [16] с различной степенью чистоты (2 — M1 — 99.9, 3 — M00 — 99.999), 4 — PI-C-1000.

ди [16] и биоморфной матрицы белой сосны (PI-C-1000). Подобный рисунок можно построить и для  $C_p(T)$  образцов PI-C/Cu-1000, PI-C-2400 и Cu. На рис. 3 приведены также табличные данные для  $C_p(T)$  меди различной чистоты (M1 — 99.9, M00 — 99.999) [16]. Видно, что примеси не сильно влияют на величину  $C_p(T)$  меди. Следует также отметить, что зависимости  $C_p(T)$  меди и композита близки как по величине, так и по характеру, что нельзя сказать о  $C_p(T)$  биоуглеродной матрицы белой сосны.

Проверку возможности описания величины  $C_p(T)$  композитов PI-C/Cu-1000 и PI-C/Cu-2400 по правилу аддитивности в виде суммы вкладов  $C_p(T)$  в соответствующих пропорциях от его составляющих — Cu, PI-C-1000 и PI-C-2400 — мы провели с помощью формулы [12]

$$C_{\text{comp}}^{\text{calc}} = \frac{1}{d_{\text{comp}}} (V_{\text{Cu}} d_{\text{Cu}} C_p^{\text{Cu}} + V_{\text{pic}} d_{\text{pic}} C_p^{\text{pic}}), \quad (1)$$

где  $C_{\text{comp}}^{\text{calc}}$ ,  $d_{\text{comp}}$  — расчетная суммарная величина теплоемкости и плотность композита, а  $C_p^{\text{Cu}}$ ,  $C_p^{\text{pic}}$ ,  $d_{\text{Cu}}$ ,  $d_{\text{pic}}$ ,  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{pic}}$  — соответственно теплоемкости, плотности и процентный вклад в общую теплоемкость от входящих в состав композита меди и биоуглеродной матрицы белой сосны, полученной при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ . В расчет (с учетом сведений, приведенных в разделе 2) брались следующие величины.

1) Для композита PI-C/Cu-1000  $d_{\text{comp}} = 6.42 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_{\text{Cu}} = 64.74 \text{ vol.}\%$ ,  $V_{\text{pic}} = 25 \text{ vol.}\%$ , остаточная пористость  $10.26 \text{ vol.}\%$ .

2) Для композита PI-C/Cu-2400  $d_{\text{comp}} = 6.94 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_{\text{Cu}} = 69.48 \text{ vol.}\%$ ,  $V_{\text{pic}} = 25 \text{ vol.}\%$ , остаточная пористость  $5.52 \text{ vol.}\%$ .

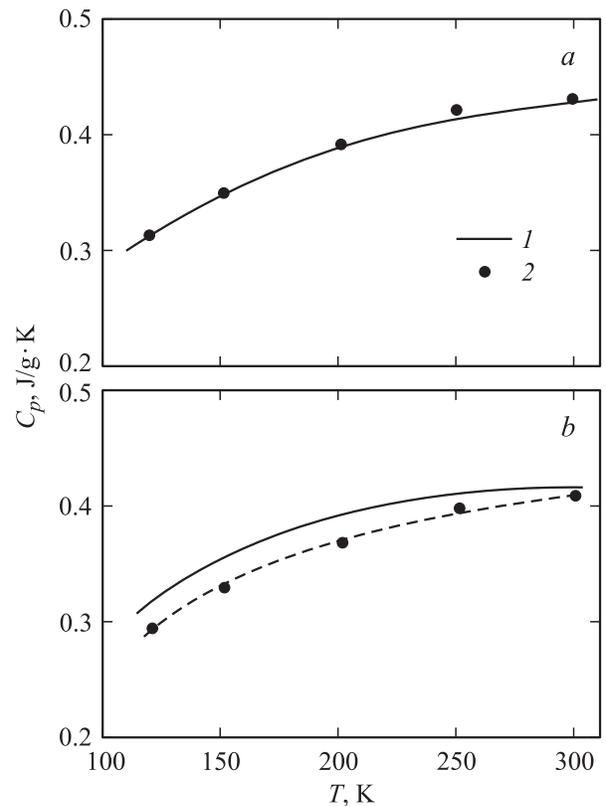
Плотность меди для обоих случаев полагалась равной  $8.96 \text{ g/cm}^3$  [17]. Значения для  $C_p^{\text{Cu}}(T)$  и  $C_p^{\text{pic}}(T)$  брались из [16] и рис. 1.

На рис. 4 представлены экспериментальные (рис. 2) и рассчитанные по формуле (1) (с учетом поправки на остаточную пористость) данные для  $C_p(T)$  композитов PI-C/Cu-1000 (a) и PI-C/Cu-2400 (b). Как видно из этого рисунка, совпадение экспериментальных и расчетных данных хорошее (особенно для образца PI-C/Cu-1000).

Расчет величины и температурной зависимости длины свободного пробега фононов в биоуглеродных матрицах белой сосны (PI-C-1000 и PI-C-2400) проводился с учетом плотности исследованных материалов по формуле

$$l = 3\kappa_{\text{ph}}/C_p v. \quad (2)$$

Как следует из формулы (2), для определения  $l(T)$  нам необходимо иметь данные для  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ ,  $C_p(T)$  и  $v$ . Данные о  $\kappa_{\text{ph}}(T)$  углеродных каркасов образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 мы заимствовали из нашей работы [8] (рис. 5) для случая, когда тепловой поток направлялся вдоль ростовых каналов дерева сосны ( $\kappa_{\text{ph}}^{\parallel}$ ). Таким образом, и вычисленная по формуле (2) величина  $l(T)$  будет соответствовать длине свободного

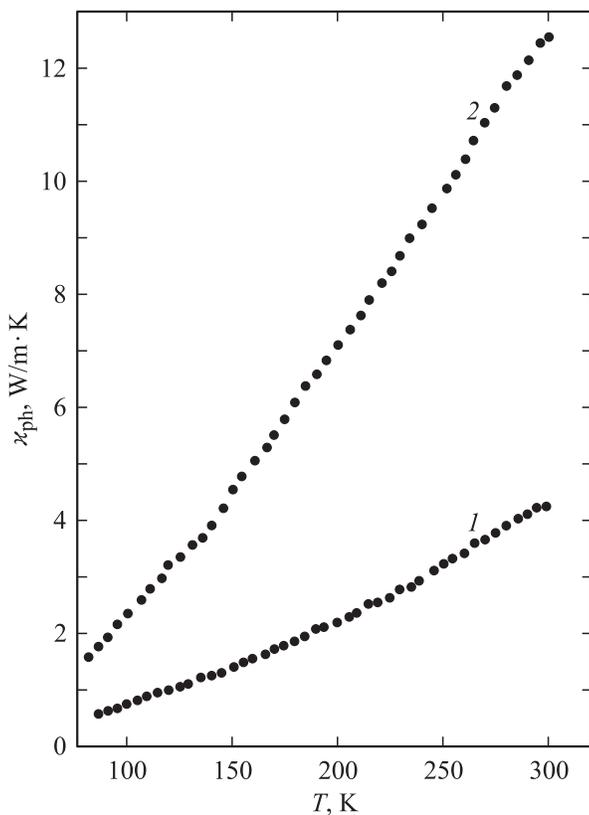


**Рис. 4.** Экспериментальные температурные зависимости  $C_p$  для различных образцов. 1 — PI-C/Cu-1000 (a) и PI-C/Cu-2400 (b). 2 — расчетные значения, полученные по формуле (1) для тех же образцов.

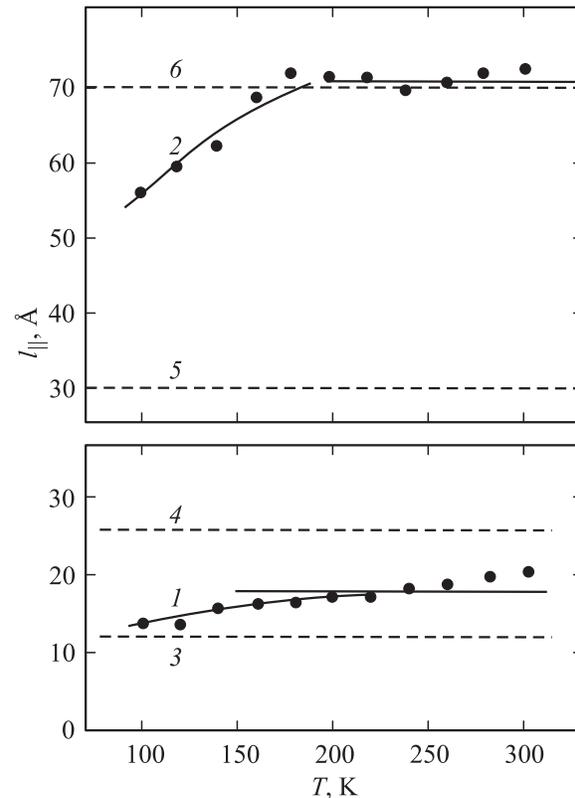
пробега вдоль направления роста дерева  $l_{\parallel}(T)$ . Данные для скорости звука  $v_{\parallel}$  мы взяли из работ [2] ( $v_{\parallel} \sim (4.7-4.75) \cdot 10^5$  cm/s), а значения для  $C_p(T)$  — из настоящей работы (рис. 1).

Результаты расчета  $l_{\parallel}(T)$  по формуле (2) для образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 приведены на рис. 6. Там же штриховыми прямыми отмечены значения, соответствующие размерам нанокристаллитов двух видов: „графитовых осколков“ (трехмерные частицы) для PI-C-1000 (3) и PI-C-2400 (5) и „беспорядочно ориентированных отдельных слоев графита“ (двумерные частицы типа графенов) для PI-C-1000 (4) и PI-C-2400 (6). Из рисунка видно, что у образца PI-C-1000  $l_{\parallel}(T)$  во всем исследованном интервале температур возрастает, и лишь в очень узкой области температур ( $\sim 200-250$  K) можно говорить о наличии „плато“, когда  $l_{\parallel} \sim \text{const}$ . Иная картина наблюдается для образца PI-C-2400. Здесь можно выделить хорошее „плато“ уже в довольно широком интервале температур ( $\sim 150-300$  K), когда длина свободного пробега фононов становится постоянной ( $l \sim \text{const}$ ). Это означает, что она начинает ограничиваться размерами кристаллитов в материале, и по ее величине можно судить о размерах этих кристаллитов.

До сих пор все подобные расчеты  $l(T)$  для биоуглеродных матриц белого эвкалипта [7] и сапели [10]



**Рис. 5.** Температурные зависимости фоновых теплопроводностей углеродных каркасов образцов биоуглеродных матриц белой сосны PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2) в случае, когда тепловой поток направлялся вдоль ростовых каналов дерева сосны [8].



**Рис. 6.** Температурные зависимости длин свободного пробега  $l_{\parallel}$  для образцов PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2). Штриховыми прямыми отмечены значения, соответствующие размерам нанокристаллитов, формирующих углеродные каркасы образцов PI-C-1000 (3, 4) и PI-C-2400 (5, 6) [8].

в случае образцов, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^{\circ}\text{C}$ , давали значения  $l(T)$  (на участке, где  $l(T) \sim \text{const}$ ), соответствующие величинам нанокристаллитов  $D_1$ , отвечающим размерам для „графитовых осколков“. Для образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 мы получили иные результаты. У PI-C-1000 наблюдается лишь небольшое „плато“, местоположение которого соответствует промежуточным размерам нанокристаллитов между величинами  $D_1$  для „графитовых осколков“ ( $\sim 12$  Å) и  $D_2$  для „беспорядочно ориентированных отдельных слоев графита“ ( $\sim 30$  Å) [8]. В то же время для образцов PI-C-2400 можно утверждать, что обнаруженное „плато“ ( $l \sim \text{const}$ ) в достаточно широком интервале температур соответствует размерам нанокристаллитов, относящимся в этих образцах к  $D_2 \approx 68-70$  Å [8].

#### 4. Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) В интервале  $80-300$  K измерена теплоемкость при постоянном давлении биоуглеродных матриц белой сосны, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^{\circ}\text{C}$ . В том же интервале температур измерена теплоемкость композитов

биоуглерод/медь, приготовленных на основе указанных выше биоуглеродных матриц.

2) Показано, что для композитов биоуглерод/медь, сконструированных из высокопористых с канальным типом пор аморфных биоуглеродных матриц белой сосны, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , и поликристаллической меди, достаточно хорошо выполняется правило смеси, при котором  $C_p(T)$  композита становится равной сумме  $C_p(T)$  формирующих его материалов, взятых в соответствующих пропорциях.

3) С помощью полученных экспериментальных данных для теплоемкостей биоуглеродных матриц белой сосны, приготовленных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , наших предыдущих результатов по фоновой теплопроводности для этих же образцов и литературных сведений о скорости звука вычислены длины свободного пробега фононов для обеих групп исследованных в работе образцов биоуглеродных матриц белой сосны.

4) Показано, что зависимость  $l(T)$  для образцов биоуглеродных матриц белой сосны, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000$  и  $2400^\circ\text{C}$ , ведет себя различно. Для первых обнаружено „плато“, где  $l \sim \text{const}$  лишь для очень узкой области температур ( $200\text{--}250\text{ K}$ ), а соответствующие этому „плато“ размеры нанокристаллитов, формирующих углеродный каркас биоуглеродной матрицы, располагаются между величинами, отвечающими размерам для „графитовых осколков“ ( $\sim 12\text{ \AA}$ ) и „беспорядочно ориентированных отдельных слоев графита“ ( $\sim 30\text{ \AA}$ ). Для вторых „плато“, где  $l \sim \text{const}$ , наблюдается в достаточно широкой температурной области ( $\sim 150\text{--}300\text{ K}$ ) и отвечает размерам нанокристаллитов, относящихся в этих образцах к „беспорядочно ориентированным слоям графита“ ( $\sim 68\text{--}70\text{ \AA}$ ).

## Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [2] S.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 259; 267 (1997).
- [3] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [4] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002); **41**, 15 (2003).
- [5] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **47**, 860 (2005).
- [6] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [7] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, A.I. Krivchikov. *ФТТ* **48**, 1938 (2006).
- [8] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [9] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [10] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, Cz. Sulkowski, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 2123 (2009).
- [11] J. Korab, H. Stefanik, S. Kavecky, P. Sebo, G. Korb. *Composites A* **33**, 577 (2002).
- [12] J. Kovacic, S. Emmer, J. Bielek. *Kovove Mater.* **42**, 365 (2004).
- [13] C. Zollfank, H. Siber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).
- [14] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominguez-Rodriguez, M. Singh. *Acta Mater.* **51**, 3259 (2003).
- [15] D. Wlosewicz, T. Plackwski, K. Rogalski. *Cryogenics* **32**, 265 (1992).
- [16] Л.А. Новичкий, И.Г. Кожевников. *теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. Машиностроение, М.* (1975). 216 с.
- [17] *Физические величины. Справочник/Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М.* (1991). 1232 с.