

Теплопроводность аморфной и нанокристаллической фаз нанокompозита биоуглерода дерева бука

© Н.Ф. Картенко, Т.С. Орлова, Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов

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

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru, Smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2014 г.)

Выполнен рентгеноструктурный анализ биоуглеродов, полученных карбонизацией дерева бука при различных температурах карбонизации T_{carb} в области 800–2400°С и представляющих собой природные композиты. Последние состоят из аморфной матрицы и нанокристаллитов графита и графена. Определены объемные доли аморфной и нанокристаллической фаз в зависимости от T_{carb} . Проанализированы температурные зависимости фоновой теплопроводности $\kappa(T)$ биоуглеродов с различными T_{carb} (1000 и 2400°С) в области 5–300 К. Показано, что для биоуглерода с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ в области 5–50 К поведение $\kappa(T)$ контролируется аморфной, а в интервале 100–300 К — нанокристаллической фазой. Для биоуглерода с $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ характер $\kappa(T)$ определяется переносом (рассеянием) тепла в нанокристаллической фазе во всем температурном интервале 5–300 К.

Работа частично поддерживалась РФФИ (проект № 14-03-00496).

1. Введение

Появление за последнее десятилетие в научных журналах заметного числа публикаций, посвященных исследованию физических свойств биоуглеродов, может служить подтверждением того, что экспериментаторы и теоретики продолжают уделять большое внимание изучению этой уникальной группы новых материалов.

Биоуглероды представляют собой высокопористые (до 75 vol.%) углеродные материалы, которые получают путем пиролиза различных типов дерева в токе инертного газа при температурах карбонизации (T_{carb}) от 600 до 3000°С [1–5]. В процессе приготовления биоуглерода в нем формируются каналные поры с диаметрами микронных размеров, которые повторяют картину расположения „питательных“ каналов исходного дерева.

Ранее совместно с польскими, испанскими и американскими коллегами мы провели комплексное исследование теплопроводности (κ^{exp}), удельного электросопротивления (ρ^{exp}) и рентгеноструктурных свойств ряда биоуглеродов, приготовленных на основе различных типов дерева: белого эвкалипта [6], сосны [7], сапели [8] и бука [9–11].

В этих работах основное внимание было уделено рассмотрению экспериментальных данных, относящихся к углеродным каркасам биоуглеродов. Значения теплопроводности (κ^0) и удельного электросопротивления (ρ^0) для этих каркасов были получены с учетом пористости, характерной для каждого из биоуглеродов.

В [6–11] было сделано два основных вывода, которые позволили выделить биоуглероды в особую группу углеродных материалов.

1. На основании анализа рентгеноструктурных данных была предложена модель кристаллической структуры их

углеродных каркасов, согласно которой она формируется из аморфного углерода и наночастиц двух видов: „трехмерных графитовых осколков“ и двумерных графенов. Таким образом, углеродные каркасы биоуглеродов можно отнести к семье нанокompозитов.

В биоуглеродах, приготовленных при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$, объемная доля аморфного углерода велика, концентрация наночастиц мала, а их размеры составляют величины порядка единиц нанометров. Наночастицы как бы „плавают“ в большой по размерам „ванне“ из аморфного углерода. При $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ доля аморфной фазы уменьшается, а концентрация и размеры наночастиц увеличиваются [6–11]. Предложенная в [6–11] качественная модель поведения компонентов, составляющих нанокompозиты различных биоуглеродов, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C , достаточно убедительна. Однако остается еще ряд невыясненных моментов. Как было отмечено выше, при исследовании физических параметров биоуглеродов [6–11] нас главным образом интересовало поведение теплопроводности. Однако, к сожалению, мы не смогли получить ответы на следующие вопросы.

а) Какой количественный вклад в теплопроводность рассматриваемых нанокompозитов (биоуглеродов) несут аморфная и нанокристаллическая фазы по отдельности?
б) Изменяются ли величины этих вкладов с температурой (конкретно в интервале 5–300 К, в котором проводились измерения теплопроводности в [6–11])?

Попытка дать ответ на эти вопросы и будет одной из задач настоящей работы.

2. При исследовании в интервале 5–300 К теплопроводности углеродных каркасов κ^0 всех рассмотренных в [9–11] биоуглеродов, приготовленных при T_{carb} от 800 до 2400°С, была обнаружена нестандартная температурная зависимость $\kappa^0(T)$, которая не наблюдалась у других

твердых тел. В области низких температур 5–30 К κ^0 изменялась по закону $\kappa^0 \sim T^{0.9-1.0}$, а при высоких температурах 30–300 К — как $\kappa^0 \sim T^{1.4-1.7}$. Причину (и природу) такого поведения $\kappa^0(T)$ нам пока не удалось объяснить. Мы попытаемся сделать это в настоящей работе.

2. Образцы для исследования, методика проведения эксперимента

В качестве рабочего объекта, на котором мы попытались осуществить поставленные во Введении задачи, был выбран биоуглерод бука. Ранее [9–11] на образцах биоуглерода бука нами были проведены рентгеноструктурные исследования (при 300 К) и измерение теплопроводности в интервале 5–300 К. Для анализа результатов по теплопроводности были выбраны данные для образцов биоуглерода BE-C-1000 и BE-C-2400, приготовленных при T_{carb} 1000 и 2400 °С соответственно. Использовались данные для углеродных каркасов этих образцов κ^0 , вычисленные по формуле [12]

$$\kappa^{exp} = \kappa^0(1 - p)\sqrt{1 - p}, \tag{1}$$

где κ^{exp} и κ^0 — теплопроводности без учета и с учетом пористости образца, а p — величина пористости, которая для исследованных образцов биоуглерода бука составляла $\sim 60 \text{ vol.}\%$ [9]. Необходимо отметить, что данные для κ^{exp} и κ^0 относятся к фоновой составляющей теплопроводности, а при их измерении тепловой поток направлялся вдоль пустых каналов образцов ($\kappa_{||}^{exp}$ и $\kappa_{||}^0$). Далее для удобства в написании знак $||$ при обозначении теплопроводностей κ^{exp} и κ^0 использовать не будем.

Для выполнения поставленных задач в первую очередь было необходимо оценить процентное содержание аморфной V_1 и нанокристаллической V_2 фаз в рассматриваемых образцах. Эту задачу удалось решить с помощью анализа измерений интенсивности рентгеновских рефлексов и аморфного фона для этих образцов [9–11], выполненного по методике, близкой к использованной в [13]. Результаты проведенного анализа представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, значения V_1 и V_2 для образцов BE-C-1000 и BE-C-2400 равны 0.47, 0.53 и 0.22, 0.78 соответственно.

Для оценки роли аморфной и нанокристаллической фаз в теплопроводности рассматриваемых образцов биоуглерода бука мы воспользовались простой и широко используемой в литературе формулой для теплопроводности смеси компонентов, составляющих композит [14]:

$$\kappa_{comp}^0 = m_1x + m_2y, \tag{2}$$

где κ_{comp}^0 — теплопроводность углеродного каркаса биоуглерода бука, выступающего в роли нанокompозита. m_1 и m_2 — соответственно значения теплопроводностей

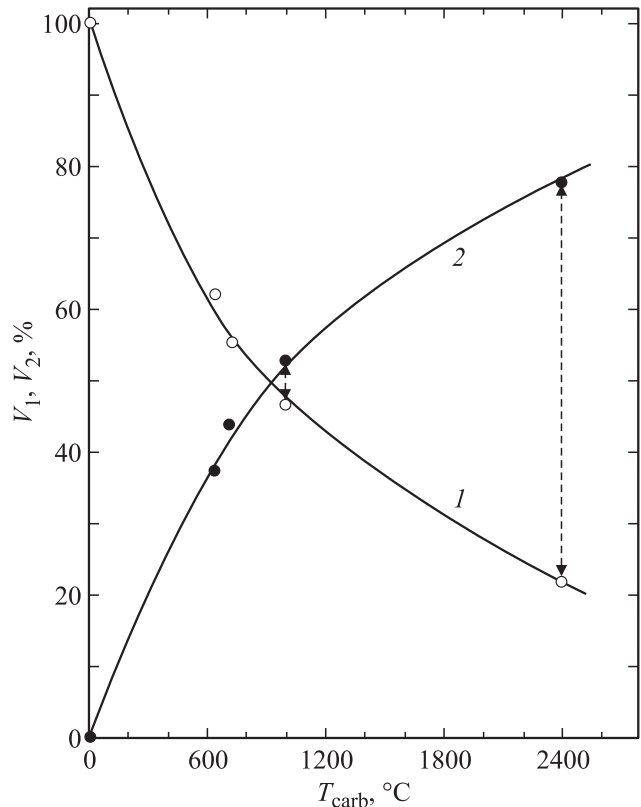


Рис. 1. Процентное содержание аморфной V_1 (1) и нанокристаллической V_2 (2) фаз в нанокompозите биоуглерода дерева бука в зависимости от температуры его карбонизации T_{carb} .

аморфной (κ_{am}) и нанокристаллической (κ_{nano}) фаз, формирующих нанокompозит, x и y — доли этих фаз в нанокompозите.

С учетом экспериментально полученных в [9] данных для κ_{comp}^0 , установленных выше значений V_1 и V_2 и данных о κ_{am} , заимствованных из работ [15,16], формулу (2) можно записать для каждого из рассматриваемых образцов в виде

$$\kappa_{comp}^0 = \kappa_{am} \cdot 0.47 + \kappa_{nano} \cdot 0.53 \quad (\text{BE-C-1000}), \tag{3}$$

$$\kappa_{comp}^0 = \kappa_{am} \cdot 0.22 + \kappa_{nano} \cdot 0.78 \quad (\text{BE-C-2400}). \tag{4}$$

Таким образом, можно заключить, что все промежуточные данные, необходимые для проведения расчетов по программе, запланированной во Введении, собраны. Раздел 3 посвящен ее реализации.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Анализ данных по теплопроводности и образца BE-C-1000. На рис. 2 для образца BE-C-1000 приведены данные по теплопроводности нанокompозита κ_{comp}^0 , заимствованные из нашей работы [9], и рассчитанные по формуле (3) доли теплопроводностей аморфной и нанокристаллической фаз, составляющих этот

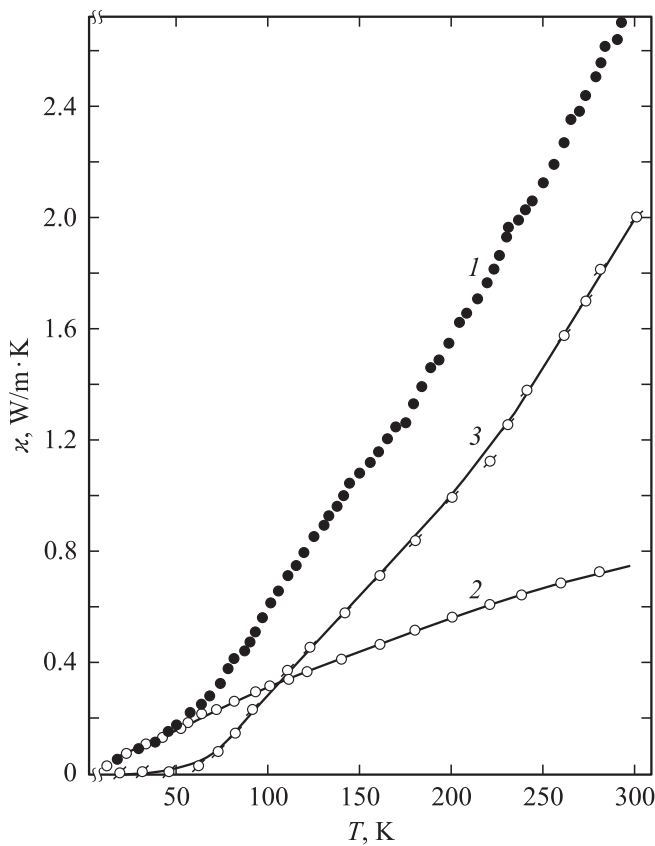


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводностей нанокомпозита κ_{comp}^0 (1) [9] и рассчитанных по формуле (3) величин $0.47\kappa_{\text{am}}$ (2), $0.53\kappa_{\text{nano}} = \kappa_{\text{comp}}^0 - 0.47\kappa_{\text{am}}$ (3) для образца BE-C-1000.

нанокомпозит. При расчетах использовались данные для теплопроводности κ_{am} из [15,16].

Как следует из рис. 2, в области низких температур (5–50 К) основной вклад в величину κ_{comp}^0 вносит аморфная фаза. Это еще лучше видно из рис. 3, построенного в увеличенном масштабе. При $T > 100$ К вклад в теплопроводность нанокомпозита от нанокристаллической фазы возрастает и начинает заметно превосходить вклад от аморфной фазы. Напомним, что, как уже отмечалось во Введении, нанокристаллическая фаза состоит из нанокристаллитов двух видов: графитовых осколков и графенов, которые согласно нашей работе [10], имеют размеры $25 \times 25 \times 12$ и $25 \times 25 \times 3.5$ Å соответственно. Пока нам не удалось количественно разделить вклады в нанокристаллическую фазу от каждого из двух видов нанокристаллитов. Это предполагается сделать в следующей работе.

Как отмечалось во Введении, для теплопроводности углеродных каркасов всех исследованных ранее биоуглеродов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800\text{--}2400^\circ\text{C}$ [6–11], наблюдалась аномальная температурная зависимость в области низких и высоких температур, природу которой объяснить не удалось.

У рассматриваемого нами образца BE-C-1000 температурную зависимость $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$ можно представить в виде двух прямых: $\kappa_{\text{comp}}^0 \sim T$ для низкотемпературной области 5–30 К и $\kappa_{\text{comp}}^0 \sim T^{1.5}$ для высокотемпературной области 30–300 К (см. [9] и рис. 4). В настоящей работе нам удалось объяснить причину появления указанной выше низкотемпературной зависимости κ_{comp}^0 .

В заключение этого подраздела можно отметить, что задачи, поставленные во Введении, мы выполнили, хотя пока только для образца BE-C-1000.

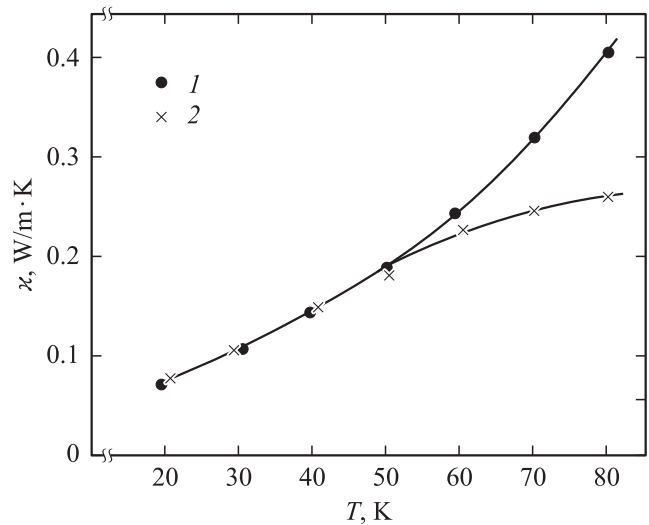


Рис. 3. Низкотемпературный участок теплопроводностей композита κ_{comp}^0 (1) [9] и расчетных значений $0.47\kappa_{\text{am}}$ (2) (см. рис. 2).

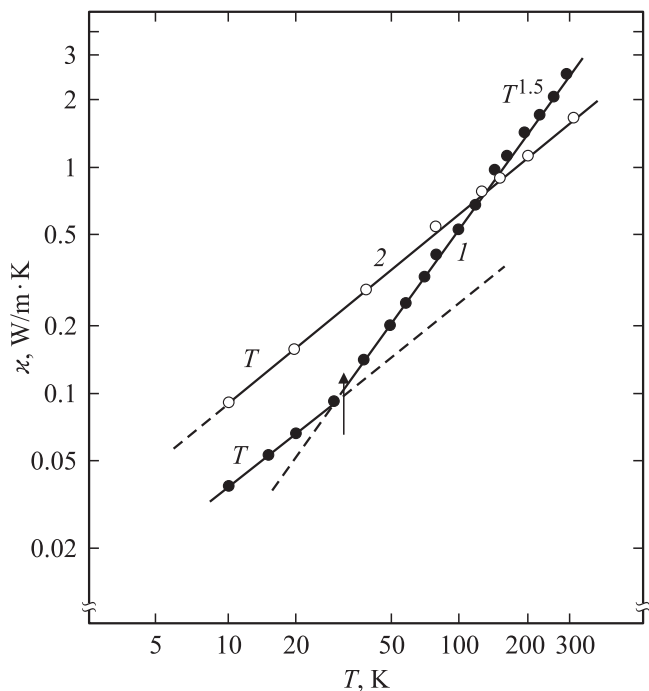


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводностей κ_{am} образца BE-C-1000 [10] (1) и аморфного углерода [15,16] (2).

3.2. Анализ данных по теплопроводности образца ВЕ-С-2400. Анализ температурной зависимости теплопроводности биоуглерода ВЕ-С-2400 был проведен аналогично рассмотренному выше случаю для биоуглерода ВЕ-С-1000. На рис. 5 приведены температурные зависимости теплопроводности для биоуглерода ВЕ-С-2400: $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$, полученная нами ранее в [9], а также доли теплопроводностей, приходящихся на аморфную $\kappa_{\text{am}}(T)$ и нанокристаллическую $\kappa_{\text{nano}}(T)$ фазы. В расчетах $\kappa_{\text{am}}(T)$ использовались данные для теплопроводности κ_{am} из работ [15,16]. На рис. 6 показана низкотемпературная часть рис. 5 в увеличенном виде. По характеру поведения $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$ коррелирует с $\kappa_{\text{nano}}^0(T)$ во всем температурном интервале, что свидетельствует о том, что именно нанокристаллическая фаза ответственна за перенос (рассеяние) тепла в образцах ВЕ-С-2400. Примечательно, что если отнести значения κ_{nano} , полученные для ВЕ-С-1000 с 53% и для ВЕ-С-2400 с 78% нанокристаллической фазы, к гипотетическим образцам со 100% заполнением соответствующей нанокристаллической фазой, то получим разные значения для κ_{nano} . Например, $\kappa_{\text{nano}}(100\%)$ при $T = 300$ К будет равняться 3.8 и ~ 12.0 W/m·K для ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 соответственно. Таким образом, для ВЕ-С-2400 κ_{nano} втрое превышает κ_{nano} для ВЕ-С-1000. Такая разница может быть связана с двумя возможными причинами.

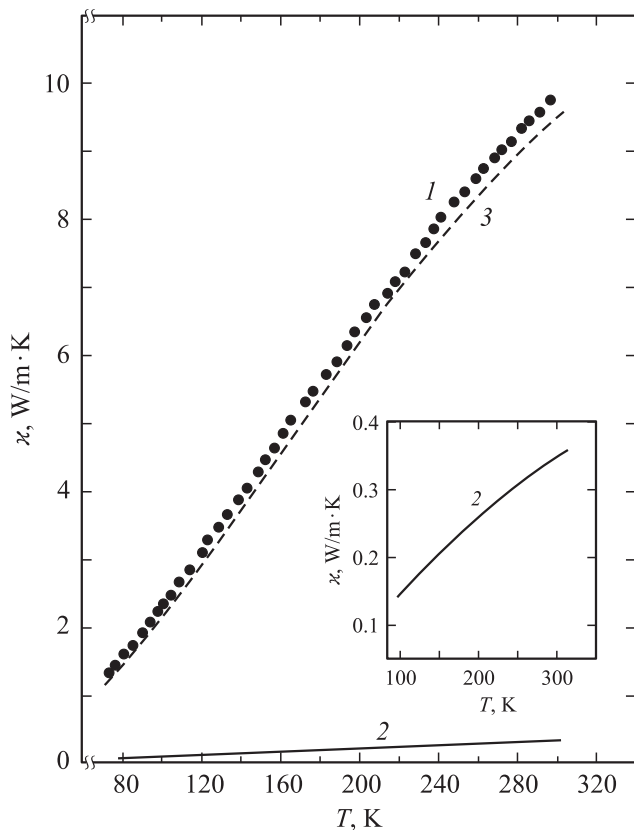


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводностей κ_{comp}^0 (1), $0.22\kappa_{\text{am}}$ (2) и $0.78\kappa_{\text{nano}}$ (3).

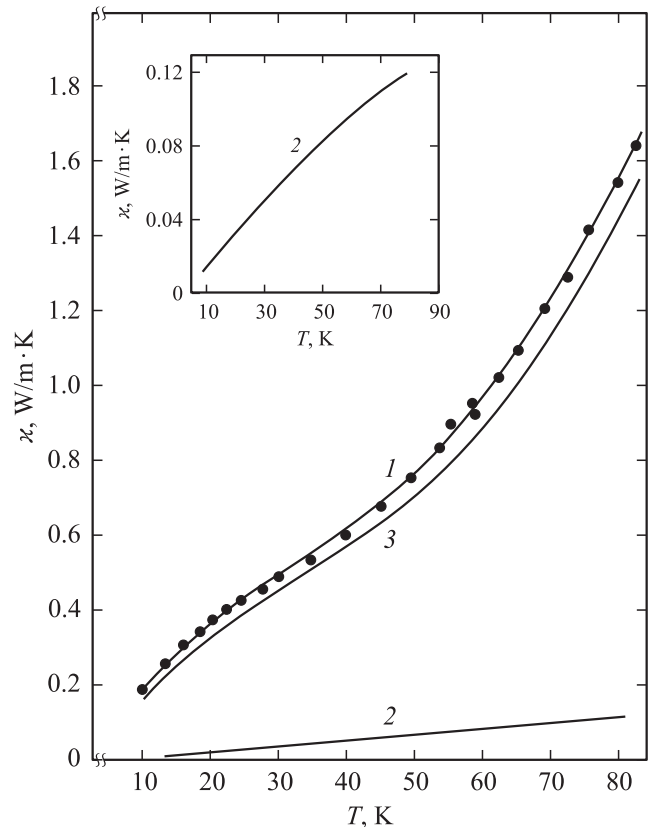


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводностей κ_{comp}^0 (1), $0.22\kappa_{\text{am}}$ (2) и $0.78\kappa_{\text{nano}}$ (3). (низкотемпературный участок рис. 5).

Во-первых, размеры кристаллитов значительно меньше в ВЕ-С-1000, чем в ВЕ-С-2400; следовательно, в ВЕ-С-1000 присутствует значительно большая доля межкристаллитных границ, являющихся центрами рассеяния тепла. Второй причиной может являться качественное различие в структуре уже самой нанокристаллической фазы, а именно соотношение долей нанокристаллитов типа графита и типа графена у ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 может различаться.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе на основании рентгеноструктурного анализа была проведена оценка объемных долей аморфной и нанокристаллической фаз в биоуглероде дерева бука в зависимости от температуры карбонизации. На основе полученных микроструктурных данных, проанализированы температурные зависимости фоновой теплопроводности биоуглерода с $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C . Показано, что для образца с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ в температурной области 5–50 К зависимость $\kappa(T)$ контролируется аморфной фазой, а в области 100–300 К — нанокристаллической фазой. В биоуглероде бука с $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ характер зависимости $\kappa(T)$ определяется нанокристаллической фазой во всей области тем-

ператур 5–300 К. Сделанные количественные оценки величины теплопроводности нанокристаллической фазы, приведенные к гипотетическому 100% заполнению образца этой фазой, показали, что теплопроводность κ_{nano} при 300 К для случая $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ примерно втрое превышает таковую для $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Такая разница может быть обусловлена двумя наиболее вероятными причинами: увеличением размеров нанокристаллитов и изменением соотношения долей нанокристаллитов типа графена и типа графита в самой нанокристаллической фазе при возрастании температуры карбонизации.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Dominguez-Rodriguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 95 (2004).
- [2] C. Zollfrank, H. Siber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 495 (2004).
- [3] C. Greol, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [4] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [5] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 15 (2003).
- [6] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. 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, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [8] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [9] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 1045 (2010).
- [10] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, M.C. Vera. *ФТТ* **53**, 2278 (2011).
- [11] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **56**, 1030 (2014).
- [12] Е.Я. Литовский. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 559 (1980).
- [13] А.И. Китайгородский. *Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел*. ГИТТЛ, М.–Л. (1952). 588 с.
- [14] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов*. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [15] *Физические величины. Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [16] A.A. Balandin. *Nature Mater.* **10**, 569 (2011).