

Структура, удельное электросопротивление и теплопроводность биоуглерода дерева бука, полученного при температуре карбонизации ниже 1000°С

© Л.С. Парфеньева¹, Т.С. Орлова¹, Н.Ф. Картенко¹, Б.И. Смирнов¹, И.А. Смирнов¹,
Н. Misiorek², А. Jezowski², J. Muha², М.С. Vera³

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

³ Dpto. Fisica de la Materia Condensada-ICMSE Universidad de Sevilla,
Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2011 г.)

В интервале 5–300 К проведены измерения теплопроводности κ , удельного электросопротивления ρ , а при 300 К — рентгеноструктурные исследования высокопористого (с канальным типом пор ~ 47 vol.%) биоуглерода бука, приготовленного с помощью пиролиза (карбонизации) дерева в токе аргона при температуре карбонизации $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$. Показано, что биоуглеродный каркас исследованных образцов представляет собой нанокомпозит, состоящий из аморфного углерода и нанокристаллитов — „графитовых осколков“ и слоев графенов. Определены размеры нанокристаллитов, образующих эти нанокомпозиты. Зависимости $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ получены на образцах, вырезанных вдоль и поперек направления роста дерева, что позволило определить величину анизотропии этих параметров. Проведено сравнение величин $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ для образцов биоуглерода бука, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$, с данными, опубликованными нами ранее для образцов, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C . Определены температурная зависимость и величина фоновой теплопроводности нанокомпозита, который формирует биоуглеродный каркас бука при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (П-03), испанского проекта P09-TEP-5152, Министерства Науки и Высшего образования Польши (проект N 202259939) и в рамках двустороннего соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

В последние годы у экспериментаторов и теоретиков продолжает вызывать интерес изучение не всегда стандартных физических свойств высокопористых (до 75 vol.%) углеродных материалов, которые получают путем пиролиза дерева в токе аргона при различных температурах карбонизации T_{carb} .¹ Эти материалы имеют канальные поры микронных размеров, вытянутые вдоль направления роста дерева, что приводит к анизотропии их физических параметров. В литературе указанные выше материалы получили название биоуглеродных матриц или биоуглерода [2–13]. Продолжаются также работы по изучению влияния температур отжига на физические свойства естественных углей, различных форм аморфного углерода (soft, hard carbons) и углей на основе природного дерева и материалов,

спрессованных из микродревесной фибры (wood artificial fiberboards) [1,6,14].

Для обеих групп рассмотренных выше углеродных материалов проводились исследования удельного электросопротивления ρ , постоянной Холла R_H , изменения электросопротивления в магнитном поле, плотности, модулей упругости и других механических характеристик, скорости звука v , коэффициента термоэдс S , теплопроводности κ , теплоемкости C и структурных параметров в зависимости от величины T_{carb} [1,6,8,10–13,14–20].

К наиболее интересным и важным результатам (с учетом их значения и для настоящего исследования) можно отнести следующие.

1) Оказалось, что дифрактограммы всех исследованных образцов содержат диффузные гало, на основании которых была предложена модель структуры углеродных каркасов этих материалов. Было показано, что она формируется из аморфного углерода и наночастиц двух видов: трехмерных „графитовых осколков“ и двумерных графенов. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 3 настоящей работы.

2) На основе полученных экспериментальных данных для $\rho(T)$ и $R_H(T)$ [6,15] было сделано заключение, что для образцов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ и $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$

¹ В наших предыдущих работах при исследовании этой группы материалов для простоты мы называли (и будем продолжать называть в настоящей работе) температуру отжига всегда температурой карбонизации. Однако, если строго придерживаться принятой терминологии, ее название необходимо дифференцировать [1]: отжиг при 400 – 500°C соответствует температуре пиролиза, при 500 – 1200°C — температуре карбонизации, а при $T > 1200^\circ\text{C}$ — температуре графитизации.

главную роль в поведении этих параметров играют соответственно аморфная и нанокристаллическая фазы углеродного материала. Для образцов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ зависимость $\rho(T)$ согласуется с законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для систем с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, а образцы, полученные при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$, относятся к разупорядоченным металлическим системам с зонной проводимостью. На основании этих данных сделан вывод, что при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход типа изолятор–металл.

В наших предыдущих работах мы исследовали температурные зависимости ρ , χ , C и S и изучали структурные свойства биоуглеродов белого эвкалипта, сапели, белой сосны и бука, приготовленных при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ [10–13, 17–19]. Было интересно продолжить эти исследования на образцах, полученных при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$.

В качестве объекта исследования был выбран биоуглерод бука, приготовленный при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$ (образцы ВЕ-С-800). Цель настоящей работы состоит в приготовлении образцов биоуглерода бука ВЕ-С-800, проведении на них при 300 К рентгеноструктурных исследований, а в интервале 5–300 К — измерений $\rho(T)$ и $\chi(T)$, а также установлении закономерностей поведения $\rho(T)$, $\chi(T)$ и структурных параметров биоуглерода бука при T_{carb} выше и ниже 1000°C с использованием полученных результатов для образцов ВЕ-С-800 и наших данных, опубликованных в [13] (образцы ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400).

Необходимо отметить, что для биоуглерода бука, полученного при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$, измерений $\chi(T)$ ранее не проводилось.

2. Образцы и методика измерений

Для структурных исследований и измерений $\rho(T)$ и $\chi(T)$ были использованы образцы ВЕ-С-800, полученные при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$ по стандартной методике, описанной в [2, 7–9, 13]. Средняя плотность углеродного каркаса образца ВЕ-С-800 составляла $\sim 1.49 \text{ g/cm}^3$, а пористость $\sim 47 \text{ vol.}\%$ [21].

Пористая структура образца исследовалась с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400 и оказалась аналогичной приведенной в работе [9] для биоуглеродного бука, приготовленного при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$. Рентгеновские дифрактометрические кривые образцов получены при 300 К на аппарате ДРОН-2 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (35 kV, 15 mA, Ni-фильтр). Теплопроводность и удельное электросопротивление измерялись в интервале температур 5–300 К в вакууме 10^{-5} mm Hg на установке, аналогичной использованной в [22].

Размеры образцов для измерений χ и ρ составляли $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}$, а для рентгеноструктурных исследу-

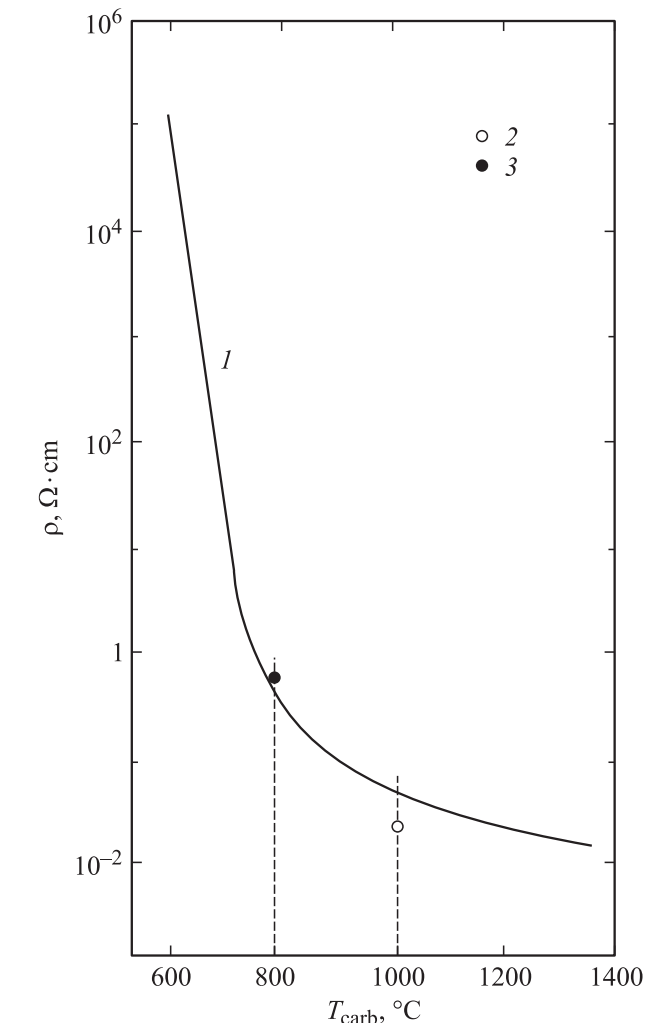


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления древесных углей от температуры их карбонизации. *I* — уголь (mineral coals) из Северной Дакоты [1], 2 и 3 — соответственно биоуглерод дерева (образец ВЕ-С-1000) [13] и данные нашего эксперимента (образец ВЕ-С-800).

ований — $3.6 \times 2.5 \times 2.5 \text{ mm}$. До начала измерений ρ и χ для удаления влаги и газов, которые, возможно, содержались в порах биоуглерода, исследуемые образцы в течение суток находились в экспериментальной установке при постоянной откачке системы до указанного выше уровня вакуума [13].

Мы провели контрольные измерения ρ для образца ВЕ-С-800 при 300 К и сравнили их с данными по ρ при 300 К для естественного угля из Северной Дакоты и близкого к нему по величине удельного электросопротивления древесного угля из дерева эвкалипта [1], которые были получены при различных температурах отжига T_{carb} (рис. 1). Из рисунка видно, что образец ВЕ-С-800 действительно соответствует углеродному материалу, приготовленному при $T_{\text{carb}} = 800^\circ\text{C}$. На эту же кривую легли и значения ρ для образца ВЕ-С-1000 из нашей работы [13], полученного при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования. Для образца ВЕ-С-800 были получены дифрактограммы, которые содержали диффузные гало, подобные описанным в литературе для сажи, углей и биоуглеродов белого эвкалипта, белой сосны, сапели, бука, дуба, тополя [1,7,8,10–14,23]. На основании полученных данных с использованием известных методик [24–26] в [10–13] была предложена структурная модель углеродных каркасов биоуглерода. Было показано, что в образцах, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C , углеродный каркас формируется из аморфной фазы и нанокристаллитов, а именно трехмерных „графитовых осколков“ с размерами D_1 , состоящих из двух и более графитовых слоев (двумерных гексагональных сеток), и двумерных монослоев графита — графенов с размерами D_2 .

Исходя из того что наличие диффузных гало характерно для аморфного материала, мы в [10–13] считали, что высокопористый (с канальным типом пор микронных размеров) биоуглерод можно отнести к независимой группе аморфных углеродных материалов. Но при интерпретации ряда полученных результатов в рамках аморфной модели возникли осложнения. Особенно это относилось к объяснению данных для теплопроводности.

В настоящей работе предлагается для углей и биоуглерода принять иную интерпретацию их структурной модели. Будем считать, что углеродные каркасы этих пористых материалов формируются из нанокомпозитов, содержащих две фракции: аморфный углерод и описанные выше нанокристаллиты.

Продолжим обсуждение рентгеноструктурных данных, полученных для образца ВЕ-С-800. Оценим размеры присутствующих в нем нанокристаллитов (D_1 и D_2). Расчеты этих величин проводились по формуле [24]

$$D = (k\lambda/B_{2\theta}) \cos \theta, \quad (1)$$

где λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $B_{2\theta}$ — полуширина рефлекса, θ — угол Брэгга. Величина k принималась равной 1 для рефлексов 002 и 1.84 для рефлексов 100 и 110 [13,24–26]. Определение значений D проводилось для двух ориентаций пустых каналов в образце по отношению к падающему рентгеновскому излучению: аксиальной (излучение направлено вдоль каналов, D_a) и радиальной (излучение направлено поперек каналов, D_r). Размеры нанокристаллитов в образце ВЕ-С-800 определены по всем рефлексам (002, 100 и 110) полученной для него дифрактограммы.

Результаты расчета D для образца ВЕ-С-800 вместе с данными для образцов ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 из [13] приведены в табл. 1. Видно, что размеры нанокристаллитов D , определенные по рефлексам 100 и 110 на дифрактограммах, равны, и это выполняется для всех T_{carb} . Это свидетельствует об изометрии кристаллитов в плоскости гексагональных колец.

Таблица 1. Размеры нанокристаллитов D_a и D_r в биоуглероде бука, полученном при различных температурах карбонизации (800, 1000 и 2400°C)

Рефлексы, соответствующие максимумам на дифрактограммах биоуглерода	ВЕ-С-800		ВЕ-С-1000 [13]		ВЕ-С-2400 [13]	
	$D_a, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_a, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_a, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$
002	12	12	12	12	29	28
100	25	24	25	24	61	52
110	26	26	26	26	59	52
004	–	–	–	–	28	28

Примечание. Рефлекс 002 указывает на наличие в образце „графитовых осколков“. Рефлексы 100 и 110 связаны с двумерной дифракцией от отдельных беспорядочно ориентированных слоев графита (типа графена).

Таблица 2. Размеры нанокристаллитов в нанокompозитах биоуглерода бука, полученных при разных температурах карбонизации

$T_{\text{carb}}, ^\circ\text{C}$	Размеры нанокристаллитов	
	„графитовых осколков“ $D_1, \text{Å}$	графенов $D_2, \text{Å}$
800	$25 \times 25 \times 12$	$25 \times 25 \times 3.5$
1000	$25 \times 25 \times 12$	$25 \times 25 \times 3.5$
2400	$60 \times 60 \times 29$	$60 \times 60 \times 3.5$

Примечание. Размеры D_1 и D_2 одинаковы и различны в направлении, перпендикулярном ей ([001]).

Сопоставление размеров D_a и D_r для образцов с $T_{\text{carb}} = 800$ и 1000°C показывает, что в пространственном распределении кристаллитов в биоуглероде нет преимущественной ориентации. Однако в образцах, полученных при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$, значения для D_a и D_r различаются: $D_a = 60 \text{Å}$, а $D_r = 52 \text{Å}$. Такой результат можно объяснить появлением слабой текстуры в углеродном каркасе этого образца.

На основании результатов, представленных в табл. 1, были определены реальные размеры (в трехмерном измерении) D нанокристаллитов обоих сортов, находящихся в нанокompозитах биоуглерода бука (табл. 2). Напомним, что в образцах биоуглерода бука, полученных при $T_{\text{carb}} = 800$ и 1000°C , нанокристаллиты „графитовых осколков“ состоят из двух, а в полученных при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ — из большего числа слоев. Нанокристаллиты графенов конструируются из одного графитового слоя толщиной $\sim 3.5 \text{Å}$ [27].²

² Размер 3.5Å получен в [27] на образце, искусственно имитирующем графит. Естественно, он совпадает с межслоевым расстоянием в графите. В случае графена мы имеем дело со свободным, ни с чем не связанным слоем атомов углерода. Его толщина равна размеру атома углерода: атомный диаметр 1.54Å , квалентный диаметр 1.4Å (полуторная связь).

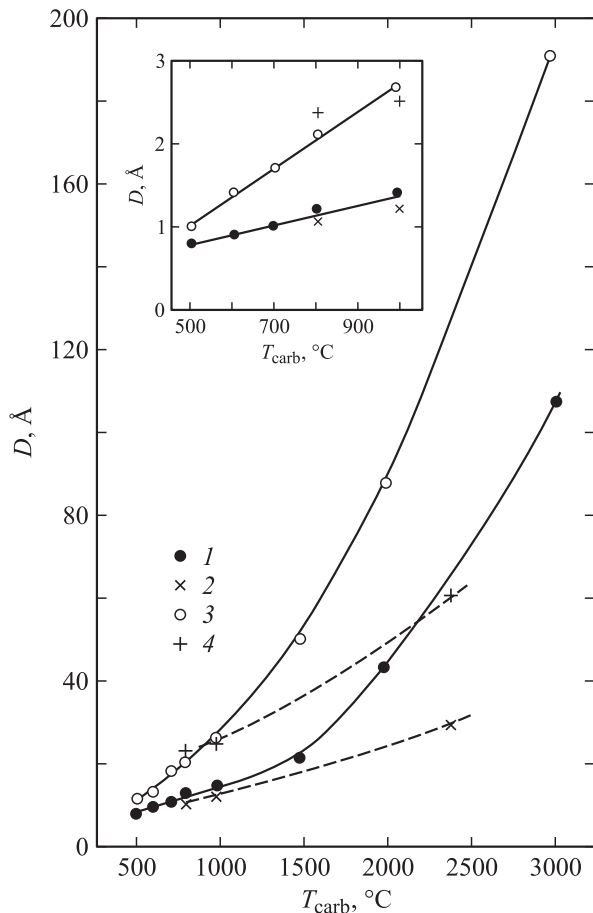


Рис. 2. Изменение размеров нанокристаллитов D в древесном угле дерева эвкалипта (eucalyptus charcoal) [1] (1, 3) и биоуглероде дерева бука (образец BE-C-800 и данные [13]) для образцов BE-C-1000 и BE-C-2400 (2, 4) в зависимости от температуры их карбонизации. 1, 2 — трехмерные „графитовые осколки“, 3, 4 — двумерные графитовые слои графенов.

В связи с представленными в табл. 1 и 2 данными появился повод еще раз обратить внимание на уникальный характер рассматриваемых нанокомпозитов, обусловленный тем, что они формируются из очень небольших по размерам кристаллитов. Такие нанокомпозиты практически невозможно получить с помощью каких-либо механических способов.

На рис. 2 проведено сравнение размеров нанокристаллитов обоих видов, полученных для биоуглерода бука (по данным настоящего эксперимента и работы [13]) и древесного угля дерева эвкалипта [1]. У обоих материалов (и ряда других углей) при температуре отжига выше 1000°C начинается заметное увеличение размеров нанокристаллитов. При понижении температуры отжига в области $1000\text{--}800^{\circ}\text{C}$ размер нанокристаллитов изменяется незначительно. Он начинает существенно уменьшаться при температурах ниже 800°C [1,14,23].

На основании более подробного анализа рентгеноструктурных данных для биоуглерода бука [13], биоуглеродов других пород дерева [10–12] и различных углей [1,25] можно сделать ряд выводов, которые могут

быть полезными при обсуждении полученных в настоящей работе результатов, особенно при анализе данных о теплопроводности.

Приведем некоторые из них.

1) Как отмечалось выше, размеры нанокристаллитов обоих видов у образцов биоуглерода бука, полученных

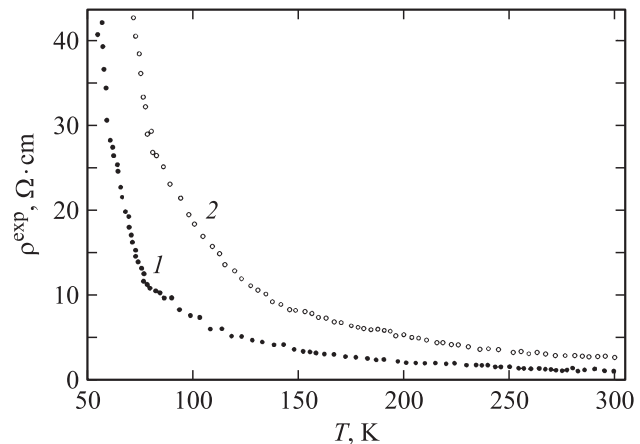


Рис. 3. Температурные зависимости экспериментально полученного удельного электросопротивления образцов BE-C-800. 1 — $\rho_{\parallel}^{\text{exp}}$, 2 — $\rho_{\perp}^{\text{exp}}$.

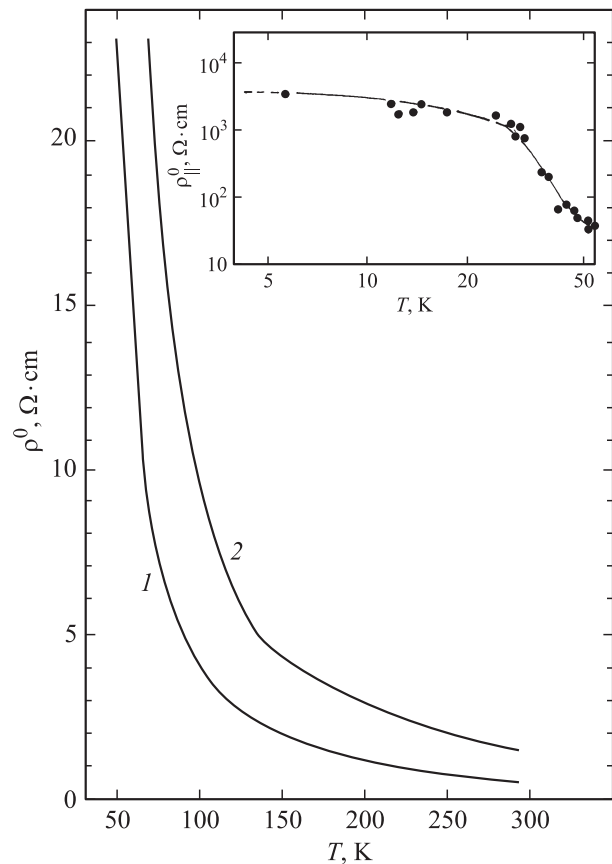


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов BE-C-800 ρ^0 с учетом их пористости. 1 — ρ_{\parallel}^0 , 2 — ρ_{\perp}^0 . На вставке — данные для $\rho_{\parallel}^0(T)$ в области низких температур.

при $T_{\text{carb}} = 800$ и 1000°C , близки, но их концентрация в этих образцах различна. Отношение аморфной фазы к нанокристаллической больше у образцов, полученных при 800°C .

2) У углей, полученных при температуре отжига $\sim 1000^\circ\text{C}$, отношение аморфной фазы к нанокристаллической составляет ~ 35 к 65 vol.%.

3) В нанокомпозитах при $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ это отношение уменьшается, а при $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$, как было отмечено выше, увеличивается.

3.2. Удельное электросопротивление. На рис. 3 и 4 приведены экспериментальные данные для удельного электросопротивления образца ВЕ-С-800 при измерении вдоль ($\rho_{\parallel}^{\text{exp}}$) и поперек ($\rho_{\perp}^{\text{exp}}$) пустых каналов дерева без учета и с учетом ($\rho_{\parallel}^0, \rho_{\perp}^0$) пористости образцов.

Учет пористости проводился с помощью простой формулы [28,29]

$$\rho^0 = \rho^{\text{exp}}(1 - p), \quad (2)$$

где p — величина пористости исследованных образцов, которая, как отмечалось в разделе 2, для биоуглерода бука ВЕ-С-800 равна 0.47.

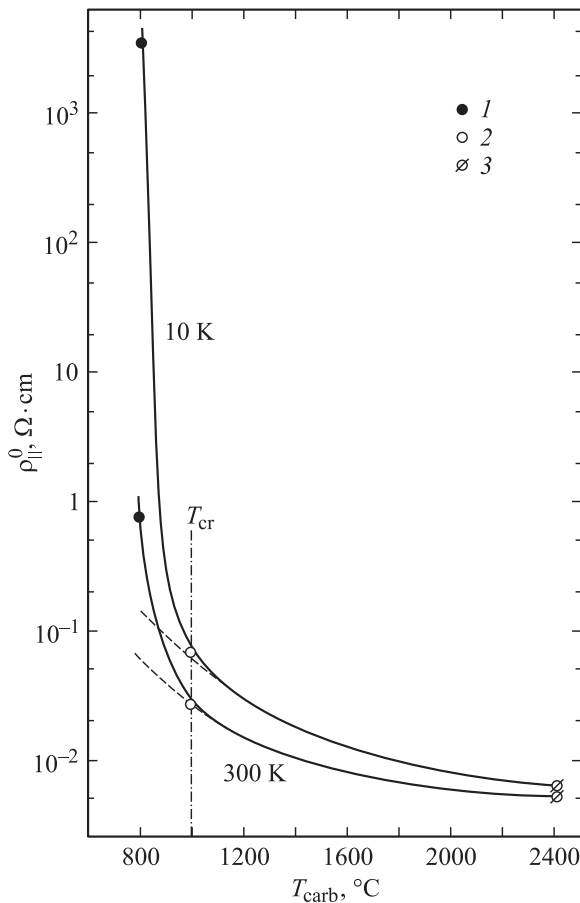


Рис. 5. Зависимости ρ_{\parallel}^0 биоуглерода бука от T_{carb} для температур 10 и 300 К. 1 — образец ВЕ-С-800, 2 — ВЕ-С-1000, 3 — ВЕ-С-2400. 2, 3 — данные [13]. Пояснение T_{cr} дано в тексте.

Таблица 3. Значения $\rho_{\parallel}^0(T)$ для образцов биоуглерода бука (см. рис. 5)

Образцы	$\rho_{\parallel}^0, \Omega \cdot \text{cm}$	
	300 К	10 К
ВЕ-С-800	0.7	3500
ВЕ-С-1000 [13]	0.0173	0.0552
ВЕ-С-2400 [13]	0.00532	0.00592

Из сравнения полученных в настоящей работе данных для $\rho_{\parallel}^0(T)$ образца ВЕ-С-800 и $\rho_{\parallel}^0(T)$ ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 из [13] (рис. 4, 5) видно, что и в рассматриваемой углеродной системе биоуглерода бука реализуется фазовый переход типа изолятор–металл при критической температуре $T_{\text{carb}} = T_{\text{cr}} = 1000^\circ\text{C}$, который наблюдался ранее в природных углях и ряде углеродных материалов [1,6,14,15,23]. В табл. 3 для большей наглядности приведены численные значения ρ_{\parallel}^0 для образцов биоуглерода бука (рис. 5).

3.3. Теплопроводность. Наиболее интересные и важные результаты настоящей работы относятся к исследованию теплопроводности образцов ВЕ-С-800 и сравнению их с данными, полученными нами ранее [13] для образцов ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400.

Экспериментальные данные для теплопроводности образца ВЕ-С-800, полученные при измерении ее вдоль ($\chi_{\parallel}^{\text{exp}}$) и поперек ($\chi_{\perp}^{\text{exp}}$) пустых каналов, вытянутых вдоль направления роста дерева бука, приведены на рис. 6. Измерялась общая теплопроводность $\chi_{\text{tot}} = \chi^{\text{exp}}$

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_e + \chi_{\text{ph}}, \quad (3)$$

где χ_e и χ_{ph} — соответственно электронная и фононная составляющие теплопроводности. Оценка величины χ_e проводилась по закону Видемана–Франца

$$\chi_e = LT/\rho \quad (4)$$

(L — число Лоренца). Оказалось, что во всем исследованном интервале температур (5–300 К) даже при наивысшем значении $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$ $\chi_e \ll \chi_{\text{ph}}$, так что $\chi^{\text{exp}} = \chi_{\text{ph}}$, но без учета пористости. Делать какие-либо выводы о характере поведения $\chi(T)$ биоуглерода бука в образце ВЕ-С-800 можно только на основании анализа данных о теплопроводности его углеродного каркаса $\chi_{\text{ph}}^0(T)$, которые могут быть получены при учете пористости образца. Такой учет проводился по формуле [30]

$$\chi^{\text{exp}} = \chi_{\text{ph}}(1 - p)\sqrt{1 - p}, \quad (5)$$

где χ^{exp} и χ_{ph}^0 — соответственно теплопроводности без учета и с учетом пористости образца p . В дальнейшем для простоты мы не будем пользоваться при обозначении χ^0 индексом ph, однако следует помнить, что

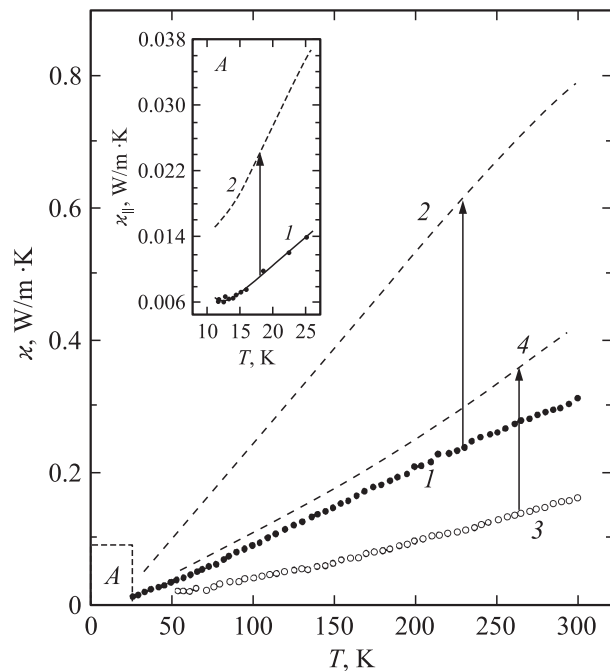


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности образцов BE-C-800. 1 — $\kappa_{\parallel}^{\text{exp}}$, 2 — κ_{\parallel}^0 , 3 — $\kappa_{\perp}^{\text{exp}}$, 4 — κ_{\perp}^0 . На вставке — низкотемпературные участки зависимостей $\kappa_{\parallel}^{\text{exp}}$ (1) и κ_{\parallel}^0 (2).

все приведенные в работе данные для κ относятся к фоновой теплопроводности.

На рис. 6 представлены данные для $\kappa_{\parallel}^0(T)$ и $\kappa_{\perp}^0(T)$ образцов BE-C-800, а на рис. 7, *a, b* (кривые 1) эти данные приведены в логарифмическом масштабе.

Обсуждение экспериментальных зависимостей $\kappa(T)$ для биоуглерода бука, полученных в настоящей работе и заимствованных из литературы, будем вести с учетом предложенной в подразделе 3.1 модели их микроструктуры, согласно которой они не представляют собой, как утверждалось в [10–13], какой-то новый вид аморфного углерода, а являются нанокомпозитами, состоящими из аморфного углерода и двух видов графитовых нанокристаллитов.

При анализе имеющихся экспериментальных данных для κ биоуглерода бука нас в первую очередь будут интересовать два вопроса: каков характер температурной зависимости теплопроводности нанокомпозитов у биоуглерода бука, приготовленного при различных значениях T_{carb} , и почему во всем исследованном интервале температур величина κ образцов BE-C-800 в ряду $\kappa(T_{\text{carb}})$ оказалась очень маленькой.

На рис. 7, *a, b* приведены имеющиеся данные для $\kappa_{\parallel}^0(T)$ и $\kappa_{\perp}^0(T)$ образцов биоуглерода бука, полученных при различных температурах карбонизации: 800, 1000 и 2400 °C (образцы BE-C-800, BE-C-1000 [13] и BE-C-2400 [13]). У этих образцов наблюдается температурная зависимость κ , типичная для всех исследованных к настоящему времени биоуглеродов: белого

эвкалипта [10], сапели [11], белой сосны [12]. Это почти линейное возрастание κ в области низких температур (5–70 K) и более сильный ее рост ($\kappa \sim T^{1.3-1.7}$) при средних температурах (70–300 K). Такая температурная зависимость κ существенно отличается от поведения, характерного для классических аморфных тел. В [13] из-за обнаружения ее в большом числе биоуглеродов различных пород дерева она была отнесена к разряду собственной характеристики биоуглерода. В свете нового подхода к природе углеродного каркаса биоуглерода рассматриваемую температурную зависимость κ следует уже относить к температурной зависимости соответствующего нанокompозита, где она должна складываться из индивидуальных температурных зависимостей аморфной и нанокристаллической его частей. Работа,

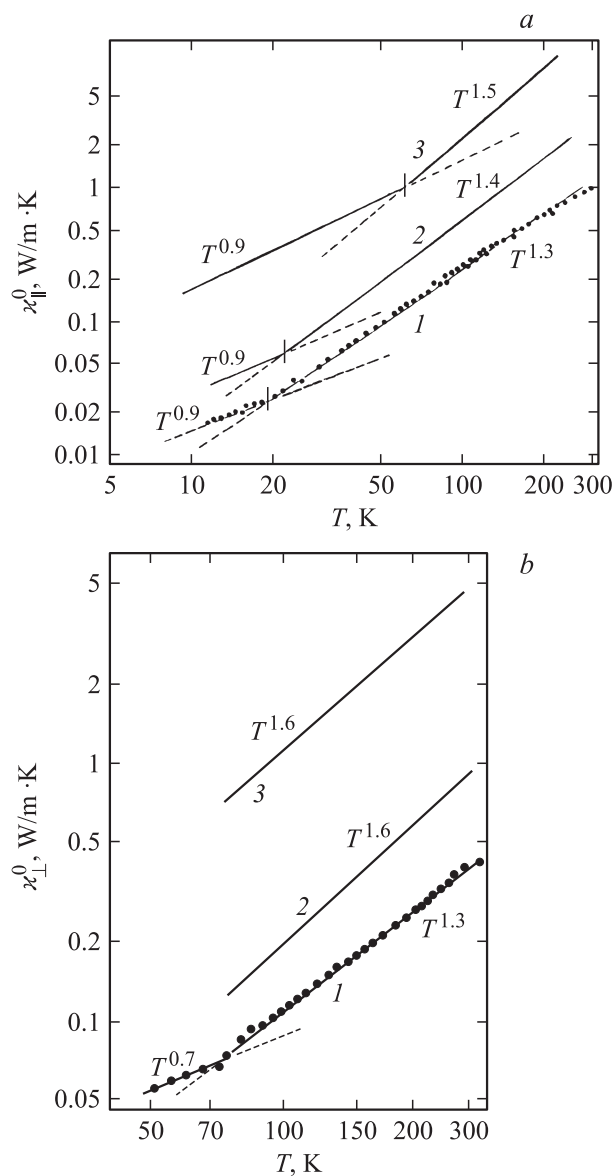


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности κ_{\parallel}^0 (*a*) и κ_{\perp}^0 (*b*) образцов BE-C-800 (1), BE-C-1000 (2) и BE-C-2400 (3).

в которой планируется детально рассмотреть данную ситуацию, в настоящее время готовится нами к печати.

В [20] нами была предпринята попытка объяснить обнаруженную в эксперименте для интервала 80–300 К температурную зависимость κ нанокompозита, формирующего углеродный каркас образца ВЕ-С-1000. Это удалось сделать в рамках простой классической формулы, связывающей фоновую теплопроводность κ_{ph} с теплоемкостью C , длиной свободного пробега фононов l и скоростью звука v : $\kappa_{ph} \sim Clv$. Температурная зависимость $\kappa_{ph}(T)$ этого образца оказалась равной суммарной температурной зависимости $l(T)$ и $C(T)$ (при v , не зависящей от T). Однако при этом осталось не вполне ясным, какие физические механизмы ответственны за почти линейную температурную зависимость $C(T)$ и аномальное поведение с температурой $l(T)$.

К разряду интересных результатов, полученных в настоящей работе, можно отнести обнаруженное в эксперименте сильное уменьшение величин $\kappa_{||}^0(T)$ и $\kappa_{\perp}^0(T)$ у образцов ВЕ-С-800 (рис. 6–8) по сравнению с образцами ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 [13]. К сожалению, найти удовлетворительное объяснение этого факта по-

Таблица 4. Значения κ^0 при 300 К для образцов биоуглерода бука и аморфного углерода (см. рис. 8)

Образцы	κ^0 , W/m · K
ВЕ-С-800	0.75
ВЕ-С-1000 [13]	3.10
ВЕ-С-2400 [13]	9.75
Аморфный углерод	1.60

Примечание. Для образцов биоуглерода бука приведены данные для $\kappa_{||}^0$.

ка не удалось. Возможно, на уменьшение $\kappa^0(T)$ в образцах ВЕ-С-800 влияет поведение скорости звука при $T_{carb} < 1000^\circ\text{C}$. Так, например, из имеющихся в литературе данных о скорости звука в биоуглероде тополя [8] следует, что аксиальная скорость звука в интервале $T_{carb} = 1000\text{--}2500^\circ\text{C}$ остается практически постоянной и равной $\sim 5 \cdot 10^5$ см/с, но при $T_{carb} < 1000^\circ\text{C}$ она резко уменьшается и достигает значений $\sim 3 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$ см/с соответственно при $T_{carb} = 600$ и 400°C .

Может повлиять на уменьшение $\kappa^0(T)$ и увеличение в нанокompозите бука при $T_{carb} < 1000^\circ\text{C}$ доли аморфной фазы по сравнению с нанокристаллической. На вставке к рис. 8 в зависимости от величины T_{carb} приведены полученные при 300 К значения $\kappa_{||}^0$ для образцов ВЕ-С-800, ВЕ-С-1000 [13], ВЕ-С-2400 [13] и κ^0 для аморфного углерода [31]. В табл. 4 для большей наглядности даны численные значения теплопроводностей этих материалов. Из вставки видно, что теплопроводность биоуглерода бука, представленная в координатах $\kappa^0 - T_{carb}$, достигает минимума как раз для образца ВЕ-С-800 и, что интересно, становится при этом меньше, чем теплопроводность аморфного углерода [31], который не подвергался отжигу.

Характер поведения $\kappa(T_{carb})$ биоуглерода бука в области $T_{carb} = 0\text{--}1000^\circ\text{C}$ можно, по-видимому, связать с тем, что при постепенном увеличении T_{carb} от 0 к 1000°C в образце аморфного углерода начинают зарождаться нанокристаллиты „графитовых осколков“ и графенов, на границах которых происходит рассеяние фононов, приводящее к уменьшению величины теплопроводности биоуглерода. Концентрация и размеры этих нанокристаллитов еще не настолько велики, чтобы привести к заметному вкладу в теплопроводность нанокompозита, который наблюдается в образцах биоуглерода бука, полученных при $T_{carb} > 1000^\circ\text{C}$.

3.4. Анизотропия ρ и κ . На рис. 9 приведены результаты расчета величин анизотропии β_1 и β_2 для удельного электросопротивления и теплопроводности образцов ВЕ-С-800 согласно полученным экспериментальным данным для $\rho_{||}^0(T)$, $\rho_{\perp}^0(T)$ (рис. 4) и $\kappa_{||}^0(T)$, $\kappa_{\perp}^0(T)$ (рис. 6) ($\beta_1 = \rho_{||}^0/\rho_{\perp}^0$, $\beta_2 = \kappa_{||}^0/\kappa_{\perp}^0$). В интервале 100–300 К значения β_1 и β_2 для образцов ВЕ-С-800 близки к 2, а β_2 по данным [13] для образцов ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 равны соответственно 2.5 и 2.

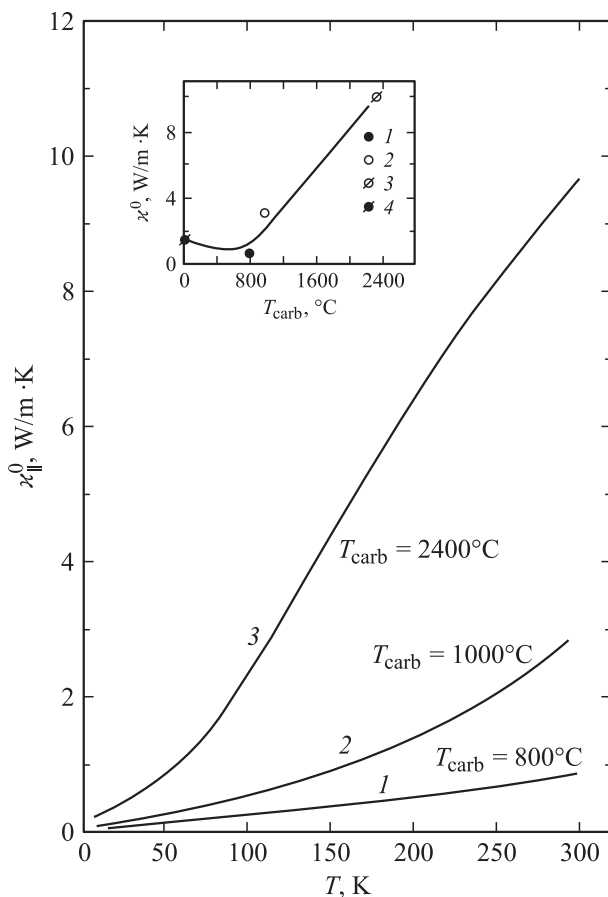


Рис. 8. Температурные зависимости теплопроводности $\kappa_{||}^0$ образцов ВЕ-С-800 (1), ВЕ-С-1000 [13] (2) и ВЕ-С-2400 [13] (3). На вставке приведены значения κ^0 при 300 К в зависимости от T_{carb} , 1–3 — то же, что на основной части рисунка, 4 — теплопроводность аморфного углерода [31].

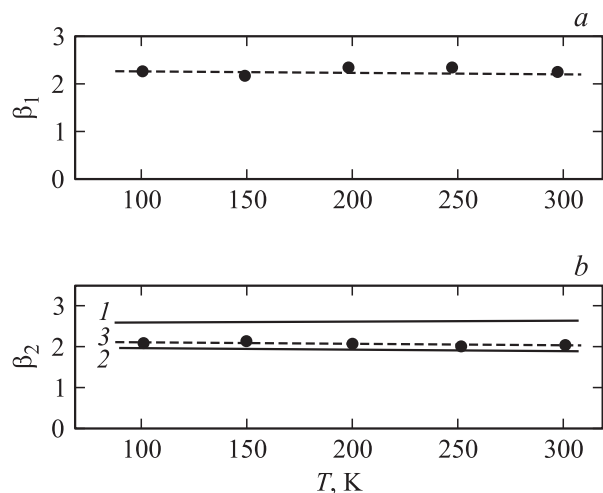


Рис. 9. Величины анизотропии ρ ($\beta_1 = \rho_{\parallel}^0/\rho_{\perp}^0$) образцов BE-C-800 (a) и κ ($\beta_2 = \kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$) для образцов BE-C-1000 (1) и BE-C-2400 (2) [13] и BE-C-800 (3) (b).

Согласно рентгеноструктурным данным (см. табл. 1 и рис. 1 работы [13]), нанокристаллиты в нанокompозитах всех исследованных образцов биоуглерода бука расположены беспорядочно при полном отсутствии какой-либо текстуры, так что анизотропию ρ и κ , связанную с кристаллической структурой нанокристаллитов, можно полностью исключить. Анизотропия $\kappa(T)$ может возникнуть из-за рассеяния фононов на границах пустых каналов образцов. Возможно также и экзотическое на настоящем этапе объяснение возникновения указанной анизотропии $\rho(T)$ и $\kappa(T)$, связанное с участием в процессах переноса заряда и тепла поверхностной проводимости фононов в сильно пористых канальных материалах. Выяснением реальности этой гипотезы мы предполагаем заняться в наших следующих работах.

4. Заключение

Подведем краткие итоги выполненного исследования. При 300 К проведены рентгеноструктурные измерения, а в интервале 5–300 К определены удельное электросопротивление и теплопроводность высокопористых (с канальным типом пор) образцов биоуглерода дерева бука, полученных путем пиролиза в токе аргона при температуре карбонизации T_{carb} , равной 800°С. Измерения $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ проведены вдоль и поперек канальных пор образцов, что позволило определить анизотропию этих параметров. Показано, что углеродные остовы исследованных образцов представляют собой нанокompозиты, состоящие из аморфной фазы и нанокристаллитов: трехмерных пакетов из „графитовых осколков“ и двумерных слоев графенов. Из сравнения полученных в настоящей работе и заимствованных из литературы данных о зависимостях $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ для образцов

биоуглерода бука, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°С, сделаны следующие выводы.

1) С ростом T_{carb} от 800 до 2400°С в нанокompозите происходит уменьшение аморфной и увеличение нанокристаллической фракций, наблюдается возрастание числа „графитовых осколков“ по отношению к графеновым нанокристаллитам, а размеры нанокристаллитов обоих видов возрастают.

2) Фононная теплопроводность в зависимости от температуры карбонизации $\kappa_{\text{ph}}(T_{\text{carb}})$ достигает минимума при $T_{\text{carb}} = 800$ °С. Ее величина при 300 К становится даже меньше теплопроводности аморфного углерода.

Уменьшение κ биоуглерода бука по сравнению с κ аморфного углерода, происходящее с ростом T_{carb} , возникает, по-видимому, из-за дополнительного рассеяния фононов на границах нанокристаллитов „графитовых осколков“ и графенов, образующихся в нанокompозите по мере роста T_{carb} . Однако концентрация и размеры этих нанокристаллитов еще не столь велики и не могут внести заметный вклад в теплопроводность нанокompозита, который уже наблюдается в образцах биоуглерода бука, полученных при $T_{\text{carb}} \geq 1000$ °С.

Список литературы

- [1] J.C. Hernandez, I. Hernandez-Calderon, C.A. Luengo, R. Tsu. Carbon **20**, 201 (1982).
- [2] 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).
- [3] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).
- [4] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng. A **428**, 225 (2006).
- [5] T.E. Wilkes, J.V. Pastor, J. Llorca, K.T. Faber. J. Mater. Res. **23**, 1732 (2008).
- [6] В.В. Попов, Т.С. Орлова, E. Enrique Magarino, M.A. Bautista, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **53**, 259 (2011).
- [7] P. Geil, 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] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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 **52**, 1045 (2010).
- [14] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **41**, 15 (2003).
- [15] F. Carmona, P. Delhaes, G. Keryer, J.P. Manceau. Solid State Commun. **14**, 1183 (1974).
- [16] E.E. Loebner. Phys. Rev. **102**, 46 (1956).

- [17] 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).
- [18] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **51**, 2135 (2009).
- [19] 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).
- [20] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, D. Wlosewicz, A. Jezowski. ФТТ **53**, 1658 (2011).
- [21] F.M. Varela-Feria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [22] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [23] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **40**, 3121 (2002).
- [24] В.Е. Варрен. Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
- [25] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. ГИТТЛ, М.–Л. (1952). 588 с.
- [26] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИМФЛ, М. (1961). 604 с.
- [27] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund. Nano Lett. **6**, 2667 (2006).
- [28] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1970). С. 111.
- [29] A.L. Love. J. Appl. Phys. **22**, 252 (1951).
- [30] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **16**, 559 (1980).
- [31] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1932 с.