

# Теплопроводность высокопористого биоуглерода с канальным типом пор, полученного на основе дерева сапели

© 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\*\*

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

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

\*\* Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2009 г.)

В интервале температур  $T = 5\text{--}300\text{ К}$  измерены теплопроводность  $\kappa(T)$  и электропроводность  $\sigma(T)$  высокопористой ( $\sim 63\text{ vol.}\%$ ) аморфной биоуглеродной матрицы сапели с канальным типом пор, приготовленной с помощью пиролиза дерева сапели при температуре карбонизации  $1000^\circ\text{C}$ . При  $300\text{ К}$  проведен ее рентгеноструктурный анализ. Показано, что в формировании углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели принимают участие нанокристаллиты с размерами  $11\text{--}30\text{ \AA}$ . Зависимости  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$  получены на образцах, вырезанных вдоль и поперек пустых каналов, расположенных вдоль роста дерева. При измерении теплопроводности биоуглеродной матрицы сапели получена нестандартная для аморфных (и рентгеноаморфных) материалов температурная зависимость фононной теплопроводности. Установлено возрастание  $\sigma$  с повышением температуры от 5 до  $300\text{ К}$ . Приводится анализ полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-91353 ННФ\_а), программ Президиума РАН (П-03 и П-27) и Испанских проектов MAT 2007-30141-E и PET 2006-0658.

PACS: 72.80.Tm, 65.60.+a

## 1. Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования [1–3] тепловых и электрических свойств нового интересного физического объекта — биоуглерода (или биоуглеродных матриц)<sup>1</sup> — высокопористого (до  $75\text{ vol.}\%$ ) аморфного (рентгеноаморфного) материала с канальным типом пор (с диаметрами  $\mu\text{м}$  и, возможно,  $\sim\text{nm}$ ), который получается путем пиролиза (карбонизации) при определенных температурах в токе аргона различных видов дерева.

Ранее нами были проведены рентгеноструктурные исследования и измерены теплопроводность  $\kappa$  и электропроводность  $\sigma$  биоуглеродных матриц белого эвкалипта [1,2] и белой сосны [3]. В результате проведенных исследований был получен ряд новых нестандартных результатов. К числу наиболее интересных можно отнести измерения, в которых было показано, что в формирование углеродных каркасов обеих исследованных биоуглеродных матриц, полученных при температуре карбонизации ( $T_{\text{carb}}$ )  $1000^\circ\text{C}$ , заметный вклад вносят трехмерные и двумерные (типа графенов) наночастицы (нанокристаллиты) с размерами  $\sim 12\text{--}35\text{ \AA}$ , а при измерении теплопроводности образцов в направлении вдоль канальных пор ( $\kappa_{\parallel}$ ) обнаружена нестандартная для аморфных материалов температурная зависимость фононной теплопроводности  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ .

<sup>1</sup> В англоязычной литературе углеродные матрицы называют также precursor, carbon template, carbon preform.

Настоящая работа посвящена рентгеноструктурным исследованиям и измерениям  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$  биоуглеродной матрицы дерева сапели. Известно [4–6], что каждый вид дерева имеет индивидуальную структуру со своей формой, размерами и расположением канальных („питательных“) пор, а также величинами их пористости. Эти особенности сохраняются и при построении углеродных каркасов биоуглеродных матриц и могут оказывать существенное влияние на поведение зависимостей  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$ . Поэтому основные задачи настоящего исследования состояли в том, чтобы 1) провести измерения  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$  на материале со структурой, отличной от биоуглеродных матриц белого эвкалипта [1] и белой сосны [2]; 2) проверить, подтвердятся ли сделанные в [1–3] основные выводы о своеобразном поведении рентгеноструктурных свойств и  $\kappa(T)$  для биоуглеродной матрицы сапели.

В литературе имеются данные о физико-химических, структурных, механических, электрических и акустических свойствах биоуглерода [4,5,7–12]. Однако исследование тепловых свойств этого материала находится сейчас лишь на начальной стадии.

В заключение этого раздела отметим, что биоуглеродные матрицы представляют интерес не только из-за нестандартного поведения их физических параметров, но и благодаря возможностям их практического применения.

1) Они выступают в качестве „промежуточных заготовок“ в технологическом процессе приготовления вы-

сокопрочного биоморфного композита (экокерамики) SiC/Si, обладающего интересными физическими свойствами и нашедшего уже достаточно широкое практическое применение [4]. Биоморфные композиты получают путем инфильтрации в вакууме в пустые сквозные каналы биоуглеродных матриц расплавленного Si. В результате химической реакции кремния с углеродом матрицы образуется кубический  $\beta$ -SiC, а вместе с избыточным Si, не вступившим в реакцию с углеродом, — биоморфный композит SiC/Si.

2) Высокопористые каналные биоуглеродные матрицы могут служить контейнерами для формирования композиционных материалов: углерод/металл, углерод/органика и др. [11].

3) Практические приложения биоуглерода могут быть такими же, как и в случае наноуглерода. Однако наличие в нем сквозных каналов микронных размеров может представлять интерес при использовании биоуглерода в качестве накопителя различных газов. При условии наличия в нем наноканалов такие микронные „путепроводы“ могут достаточно быстро доставлять (и извлекать) газы в более мелкие каналы (включая и наноканалы).

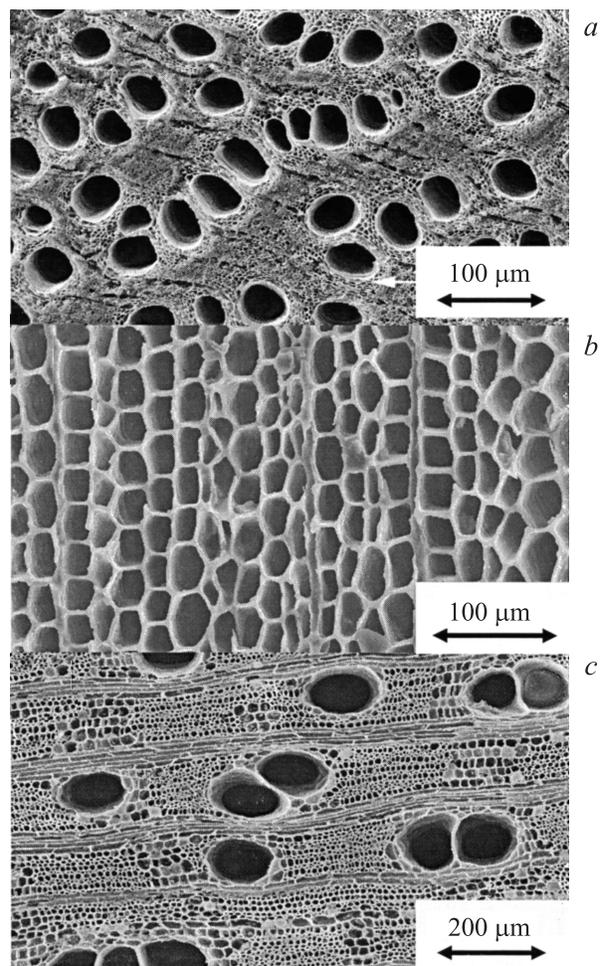
## 2. Приготовление образцов, их идентификация и методики измерений

Приготовление биоуглеродных матриц сапели проводилось по стандартной методике получения биоуглерода [4,5,8,9]. Вырезанная из дерева сапели пластина с „питательными“ каналами, вытянутыми вдоль направления роста дерева (при наличии небольшой доли радиальных каналов [10]), была подвергнута пиролизу (карбонизации) в токе аргона при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ . Из пластины были вырезаны образцы вдоль (SA-C-1000 (1)) и поперек (SA-C-1000 (2)) роста дерева для измерения соответственно теплопроводностей ( $\chi_{\parallel}(T)$  и  $\chi_{\perp}(T)$ ) и электропроводностей ( $\sigma_{\parallel}(T)$  и  $\sigma_{\perp}(T)$ ). Размер образцов для измерений  $\chi$  и  $\sigma$  составлял  $4 \times 4 \times 10$  mm, а для рентгеноструктурных исследований —  $3.6 \times 2.5 \times 2.5$  mm.

На рис. 1, c представлена микрофотография одного из образцов биоуглеродной матрицы сапели, а на рис. 1, a, b для сравнения приведены соответственно микрофотографии биоуглеродных матриц белого эвкалипта и белой сосны. Все микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400.

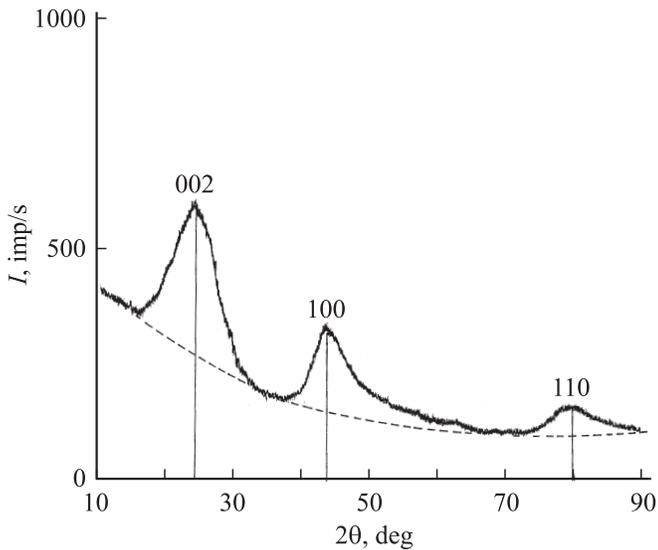
Все биоуглеродные матрицы получены при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , но каждая из них имеет особую, присущую только ей структуру углеродного каркаса: размер и геометрию расположения по сечению пустых каналов, процент пористости.

У биоуглеродной матрицы сапели наблюдается два вида пустых каналов [6]: большого и небольшого диаметров со средними размерами  $\sim 108 \mu\text{m}$  (около 11.5%) и  $\sim 9.5 \mu\text{m}$  (около 54.6%) соответственно. К сожалению,



**Рис. 1.** Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа для образцов биоуглеродных матриц белого эвкалипта (a), белой сосны (b) и сапели (c) для сечения, перпендикулярного направлению ростовых каналов дерева. Все биоуглеродные матрицы получены при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ .

в литературе нет сведений о наличии (или отсутствии) в биоуглеродной матрице сапели наноканалов. Отсутствуют в литературе и данные о плотности ее углеродного каркаса. Однако можно полагать, что она не будет сильно отличаться от таковой для биоуглеродных матриц белого эвкалипта и белой сосны, полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , а также для стеклоуглерода, сажи, угля антрацита и других форм аморфного углерода. Для них плотность располагается в диапазоне от  $1.56$  до  $1.9 \text{ g/cm}^3$  [1,3,13]. Общая пористость биоуглеродной матрицы сапели составляет  $\sim 63.1 \text{ vol.}\%$  [6]. Рентгеновские дифрактометрические кривые интенсивности образцов SA-C-1000 были получены при 300 K на аппарате ДРОН-2 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (35 kV, 15 mA, Ni-фильтр). Результаты измерений представлены на рис. 2. Дифрактограмма содержит диффузионные гало, характерные для аморфного (или рентгеноаморфного) материала. Подобные результаты в литературе были получены для



**Рис. 2.** Картина рентгеновской дифракции для образца SA-C-1000 (1).

биоуглеродных матриц белого эвкалипта, дуба, сосны, тополя [1,3,8,9,11]. К обсуждению результатов, приведенных на рис. 2, мы еще вернемся. Теплопроводность и электропроводность измерялись в интервале температур 5–300 К в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg на установке, аналогичной использованной в [14].

До начала измерений  $\sigma(T)$  и  $\chi(T)$  для удаления влаги и газов, которые, возможно, находились в порах биоуглерода [7], исследуемые образцы в течение суток находились в экспериментальной установке при постоянной откачке системы от  $10^{-5}$  mm Hg.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе при 300 К проведено исследование рентгеноструктурных свойств, а в интервале 5–300 К — измерение  $\sigma(T)$  и  $\chi(T)$  образцов SA-C-1000 (1) и SA-C-1000 (2) биоуглеродной матрицы сапели.

3.1. Рентгеноструктурные исследования. Основная цель рентгеноструктурных исследований состояла в определении и оценке средних размеров  $D$  кристаллитов, принимающих участие в формировании углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели.

Определение размеров кристаллитов проводилось по всем рефлексам дифрактограммы (рис. 2). Для расчетов использовалась формула

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

где  $\lambda$  — длина волны используемого рентгеновского излучения,  $B_{2\theta}$  — интегральная полуширина рефлекса,  $\theta$  — угол Брэгга, величина параметра  $k$  принималась равной единице для рефлексов 002 и 1.84 для рефлексов

100 и 110 [15–17]. Измерения величины  $B_{2\theta}$  и определение  $D$  производились для двух ориентаций расположения каналов в образце по отношению к падающему рентгеновскому излучению: аксиальной (вдоль каналов;  $D_a$ ) и радиальной (поперек каналов;  $D_r$ ). В литературе имеются достаточно подробно разработанные схемы для проведения теоретического анализа экспериментальных рентгеноструктурных данных для биоуглеродных матриц [3,11].

Полученные в настоящей работе результаты для биоуглеродной матрицы сапели хорошо укладываются в схему, которая подробно проанализирована для биоуглеродной матрицы белой сосны [3]. Таким образом, следуя [3], для биоуглеродной матрицы сапели можно сделать ряд заключений.

1) Три размытых максимума на дифрактометрической кривой интенсивности (рис. 2) соответствуют несколько смещенным по углам рефлексам 002, 100 и 110 графита. Смещение максимумов рефлексов 002 в сторону малых углов и рефлексов 100 и 110 в сторону больших углов аналогично смещениям для биоуглеродной матрицы белой сосны [3], но несколько меньше по величине.

2) Появление первого максимума связано с образованием областей графитовой кристаллизации, содержащих не менее двух графитовых слоев. Его сравнительно высокая интенсивность показывает, что в исследованном образце графитовые осколки являются основными кристаллическими образованиями. Эти образования можно рассматривать как появление трехмерного порядка.

3) Второй и третий максимумы, относящиеся соответственно к рефлексам 100 и 110, связаны с двумерной дифракцией от отдельных беспорядочно ориентированных слоев графита.

4) Помимо слоистых частиц исследованный образец SA-C-1000 (1) содержит также и аморфную фазу. Подтверждением этого может служить плавное повышение фона  $I = f(2\theta)$  с уменьшением угла Брэгга (рис. 2). Отметим, что по сравнению с биоуглеродной матрицей белой сосны фон рассеяния в образце SA-C-1000 (1) уменьшился, что указывает на снижение содержания аморфной фазы в биоуглеродной матрице сапели.

5) Серьезным качественным различием в свойствах биоуглеродных матриц белой сосны и сапели является увеличение отношения интегральных интенсивностей  $I_{100}/I_{002}$  у последней. Для белой сосны среднее значение этого отношения  $\sim 0.42$ , а для сапели — 0.65, что свидетельствует об увеличении количества беспорядочно ориентированных слоев графита по отношению к количеству областей графитовой кристаллизации.

Подводя итог, для рассмотренного выше поведения рентгеноструктурных свойств биоуглеродной матрицы сапели отметим следующее. Ее можно рассматривать как материал, состоящий из двух фаз: аморфного углерода, сохраняющего только ближний порядок, и углеродного вещества, частицы которого образуют слои („графитовые осколки“ и „беспорядочно ориентированные отдельные слои графита“).

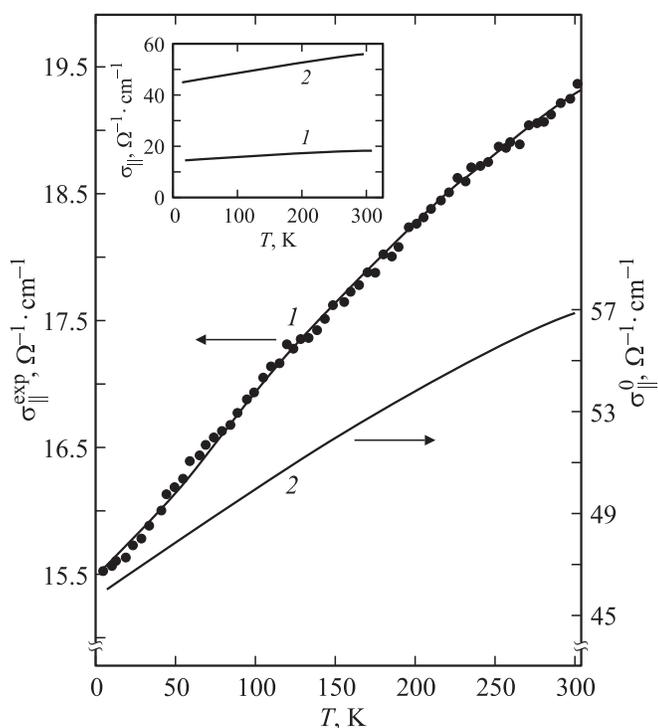
**Таблица 1.** Размеры кристаллитов  $D_\alpha$  и  $D_r$  в биоуглеродных матрицах сапели (SA-C-1000), белой сосны (PI-C-1000) и белого эвкалипта (EU-C-1000), полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$

Рефлексы, соответствующие максимумам на дифрактограммах биоуглеродных матриц	SA-C-1000		PI-C-1000 [3]		EU-C-1000 [1,3]
	$D_\alpha, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_\alpha, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_\alpha, \text{Å}$
002	11	11	12	12	12
100	30	31	35	31	35
110	30	27	31	31	41

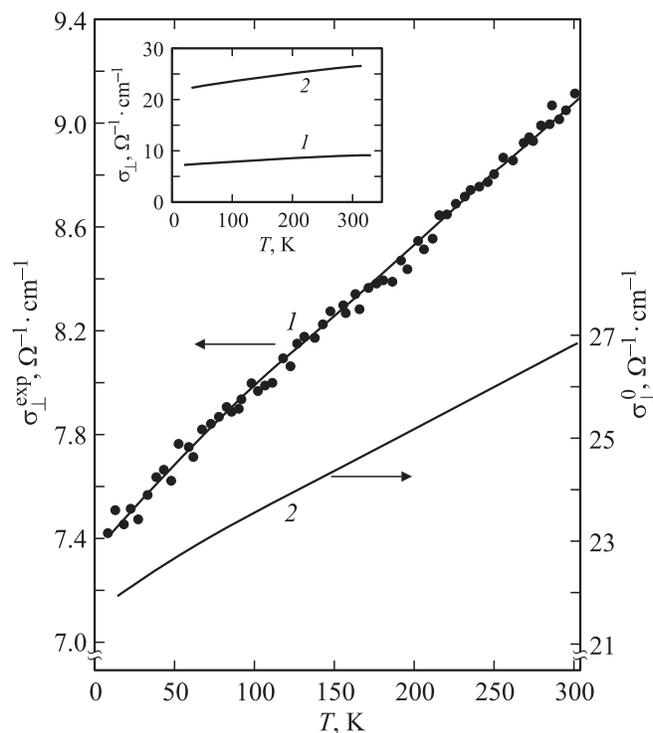
Размеры кристаллитов для исследованного образца SA-C-1000 (1), рассчитанные по формуле (1) для всех рефлексов, зафиксированных дифрактограммой (рис. 2), при аксиальной и радиальной ориентациях каналов в образце по отношению к падающему рентгеновскому излучению приведены в табл. 1. Видно, что радиальная и аксиальная ориентации дают очень близкие результаты.

В табл. 1 для сравнения приведены также литературные значения  $D_\alpha$  и  $D_r$  для кристаллитов (нанокристаллитов), обнаруженных в биоуглеродных матрицах белого эвкалипта [1,3] и белой сосны [3], полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что и в нанопористом аморфном углероде [18], который имеет картину рентгеновской дифракции, подобную биоуглеродным матрицам [19], его углеродный каркас конструируется из нанокристаллитов с размерами от 10 до 100 Å [19–21].



**Рис. 3.** Температурные зависимости электропроводности  $\sigma_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$  (1) и  $\sigma_{\parallel}^0(T)$  (2) образца SA-C-1000 (1), измеренные в направлении ростовых каналов дерева без учета и с учетом пористости образца соответственно.



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводностей  $\sigma_{\perp}^{\text{exp}}(T)$  (1) и  $\sigma_{\perp}^0(T)$  (2) образца SA-C-1000 (2), измеренные в направлении, перпендикулярном ростовым каналам дерева, без учета и с учетом пористости образца соответственно.

3.2. Электропроводность. На рис. 3 и 4 приведены экспериментальные данные для электропроводности образцов SA-C-1000 (1) (при измерении  $\sigma_{\parallel}$  вдоль ростовых каналов дерева; рис. 3) и SA-C-1000 (2) (при измерении  $\sigma_{\perp}$  поперек ростовых каналов дерева; рис. 4):  $\sigma_{\parallel}^{\text{exp}}$  и  $\sigma_{\perp}^{\text{exp}}$  — это величины, полученные без учета, а  $\sigma_{\parallel}^0$  и  $\sigma_{\perp}^0$  — с учетом пористости образцов.

Учет пористости проводился с помощью простой формулы [22,23]

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

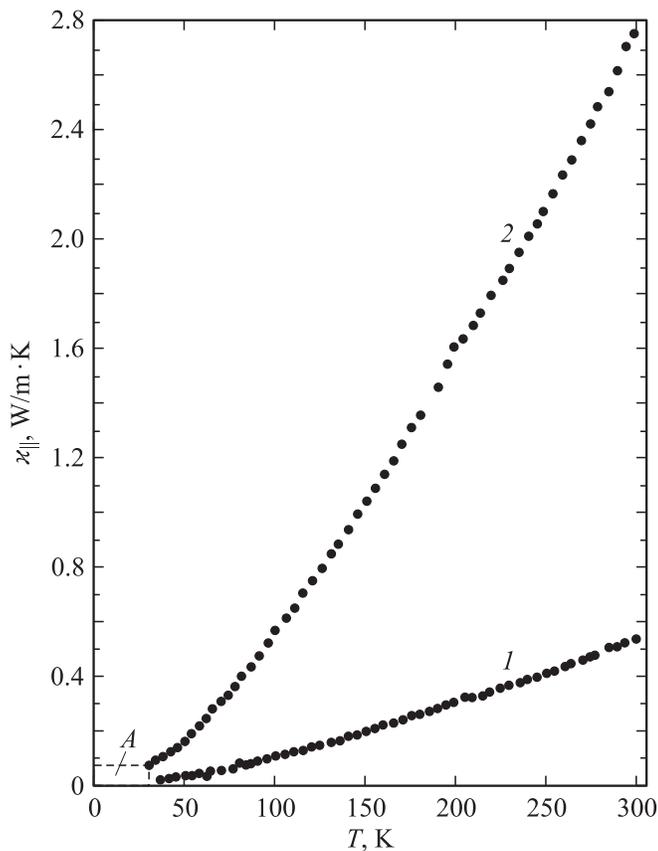
где  $p$  — величина пористости образца. В расчетах, как отмечалось в разделе 2, для обоих образцов величина  $p$  принималась равной 0.631.

**Таблица 2.** Величина анизотропии электропроводности  $\beta_1 = \sigma_{\parallel}^0 / \sigma_{\perp}^0$  и теплопроводности  $\beta_2 = \kappa_{\parallel}^0 / \kappa_{\perp}^0$  углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели, полученной при  $T_{\text{carb}} = 1000^{\circ}\text{C}$

$T, \text{K}$	$\beta_1$	$\beta_2$
300	2.1	1.6
200	2.1	1.5
100	2.1	1.4
50	2.3	1.3

Как видно из рис. 3 и 4, электропроводность для исследованных образцов имеет „полупроводниковый характер“ —  $\sigma$  увеличивается с ростом температуры.

Величина анизотропии электропроводности углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели ( $\beta_1 = \sigma_{\parallel}^0 / \sigma_{\perp}^0$ ) в интервале температур 50–300 К равна  $\sim 2$  (табл. 2).



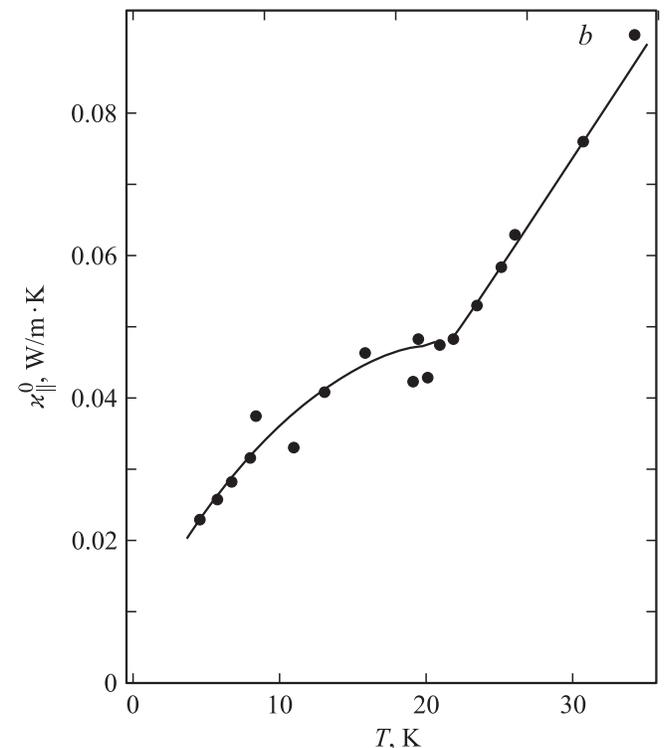
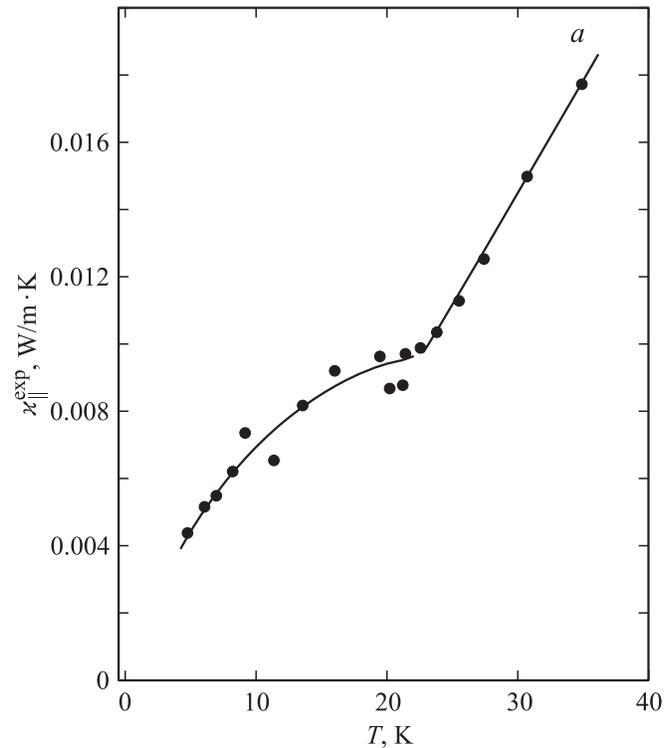
**Рис. 5.** Температурные зависимости теплопроводности образца SA-C-1000 (1). Измерения проводились вдоль ростовых каналов дерева без учета (1) и с учетом (2) пористости образца. Более крупно участок А показан на рис. 6.

3.3. Теплопроводность. Экспериментальные данные для теплопроводности образца SA-C-1000 (1)  $\kappa_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$  приведены на рис. 5 и 6, а для образца SA-C-1000 (2)  $\kappa_{\perp}^{\text{exp}}(T)$  — на рис. 7 и 8. В эксперименте

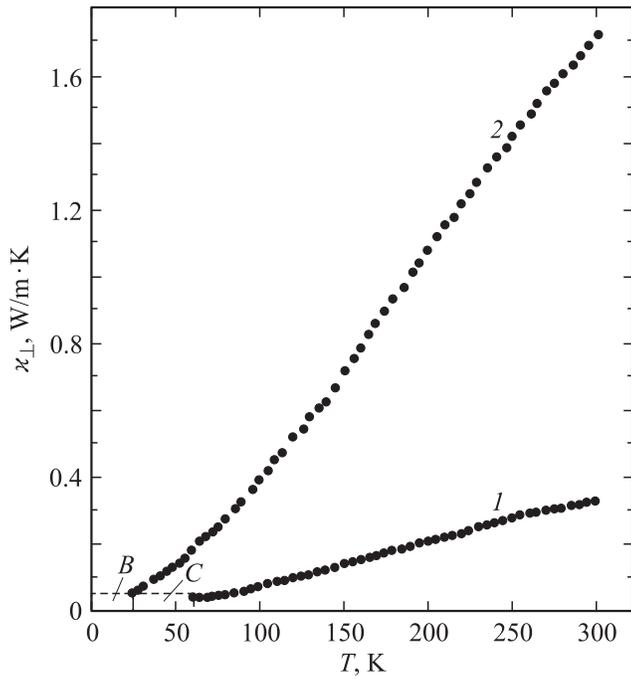
измерялась общая теплопроводность  $\kappa_{\text{tot}} = \kappa^{\text{exp}}$

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}, \quad (3)$$

где  $\kappa_e$  и  $\kappa_{\text{ph}}$  — соответственно электронная и фононная составляющие теплопроводности. Оценки  $\kappa_e$  по закону



**Рис. 6.** Низкотемпературный участок А теплопроводности образца SA-C-1000 (1). *a* и *b* — теплопроводность без учета и с учетом пористости образца соответственно.



**Рис. 7.** Температурные зависимости теплопроводности образца SA-C-1000 (2). Измерения проводились поперек ростовых каналов дерева без учета (1) и с учетом (2) пористости образца. Более крупно участки B и C показаны на рис. 8.

Видемана–Франца

$$\kappa_e = LT\sigma \quad (4)$$

( $L$  — число Лоренца) показали, что во всем интервале температур даже при наивысшем значении  $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$  для всех образцов, приведенных на рис. 5–8,  $\kappa_e \ll \kappa_{\text{ph}}$ , и поэтому величина  $\kappa^{\text{exp}}$  для всего исследованного интервала температур будет равна  $\kappa_{\text{ph}}$  (но пока без учета пористости исследованных образцов). Наиболее интересную информацию о природе углеродного материала и особенностях поведения теплопроводности его кристаллической решетки можно получить из анализа данных о теплопроводности углеродного каркаса пористого материала  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ , которую можно вычислить с помощью формулы (5) [24]

$$\kappa_{\text{ph}} = \kappa^{\text{exp}} = \kappa_{\text{ph}}^0(1-p)\sqrt{1-p}, \quad (5)$$

где  $\kappa_{\text{ph}}(\kappa^{\text{exp}})$  и  $\kappa_{\text{ph}}^0$  — соответственно теплопроводности без учета и с учетом пористости образца.<sup>2</sup> Данные для теплопроводности исследованных образцов с учетом их пористости ( $p = 0.631$ ) также представлены на рис. 5–8.

На рис. 9 в логарифмическом масштабе приведены зависимости  $\kappa^0(T)$  для углеродных каркасов биоуглеродных матриц сапели (образец SA-C-1000 (1)), белой

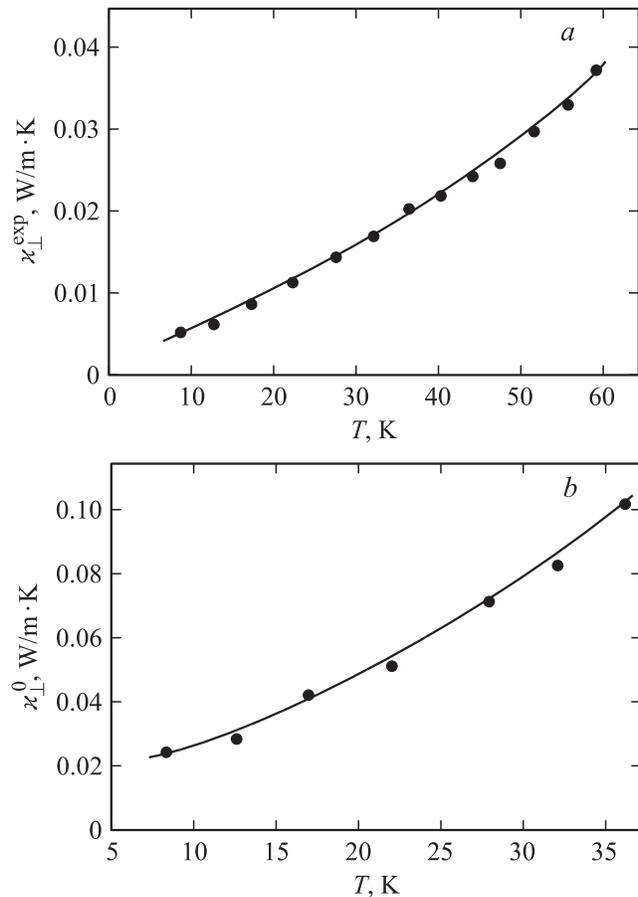
<sup>2</sup> В дальнейшем для простоты и избежания сложной „многоярусной“ индексации при обозначении  $\kappa$  мы не будем пользоваться для нее индексом „ph“, но при этом будем помнить, что все приведенные на рис. 5, 8 данные относятся к фоновой теплопроводности.

сосны (образец PI-C-1000) [3] и белого эвкалипта (образец EU-C-1000) [1], полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , и одного из образцов нанопористого углерода из работы [25]. Все данные, приведенные на рис. 9 для биоуглеродных матриц, относятся к значениям  $\kappa_{\parallel}^0(T)$  — теплопроводностям, измеренным вдоль „питательных“ каналов соответствующих видов дерева.

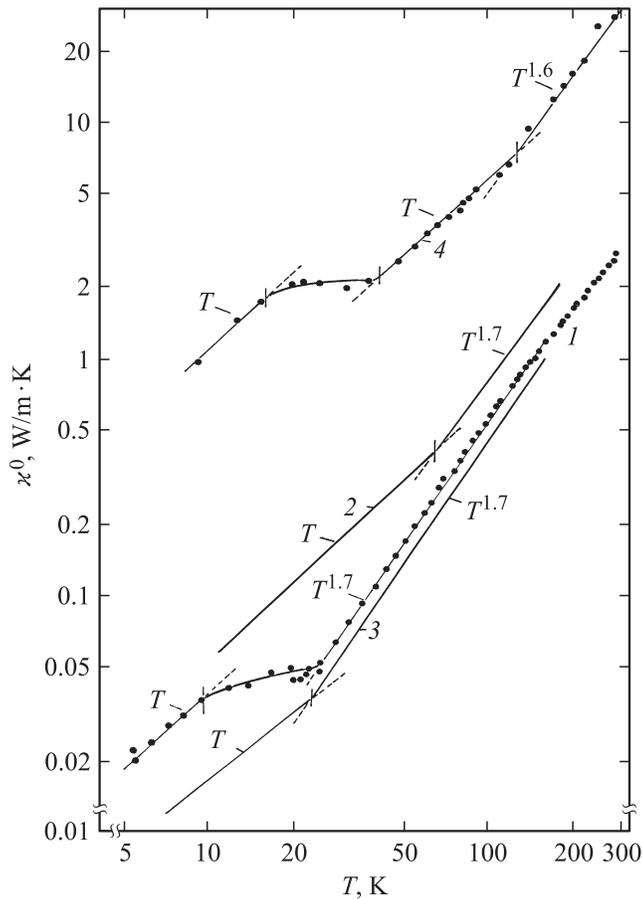
Отметим наиболее интересные результаты, полученные при исследовании теплопроводности биоуглеродной матрицы сапели.

1) Величина анизотропии теплопроводности  $\beta_2 = \kappa_{\parallel}^0/\kappa_{\perp}^0$  (рис. 5 и 7) в интервале температур 50–300 К находится в интервале 1.3–1.6 (табл. 2). При этом полученные нами значения для величины анизотропии электропроводности  $\beta_1 = \sigma_{\parallel}^0/\sigma_{\perp}^0$  для того же интервала температур равны  $\sim 2$  (табл. 2).

2) Непредсказуемые результаты получены для низкотемпературной теплопроводности образцов SA-C-1000 (1) и SA-C-1000 (2) (рис. 6 и 8). Оказалось, что у  $\kappa_{\parallel}^0(T)$  (так же как и у  $\kappa_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$ ) образца SA-C-1000 (1) при  $T \sim 20$  К наблюдается излом в зависимости, после которого она выходит на небольшое своеобразное „плато“ (рис. 6). Такого эффекта не



**Рис. 8.** Низкотемпературные участки теплопроводности образца SA-C-1000 (2) без учета (область C на рис. 7) (a) и с учетом (область B на рис. 7) (b) пористости образца.



**Рис. 9.** Температурные зависимости фоновых теплопроводностей образцов биоуглеродных матриц: 1 — сапели (образец SA-C-1000 (1)), 2 — белой сосны (образец PI-C-1000) [3], 3 — белого эвкалипта (образец EU-C-1000) [1], 4 — нанопористого углерода [25]. Вертикальными штрихами отмечены температуры, при которых происходит смена наклона прямых.

обнаружено в поведении теплопроводности ( $\kappa_{\perp}^0$  и  $\kappa_{\perp}^{\text{exp}}$ ) у образца SA-C-1000 (2) (рис. 8). Появление „плато“ на температурной зависимости теплопроводности образца SA-C-1000 (1) более четко проявляется в логарифмических координатах ( $\lg \kappa - \lg T$ ), представленных на рис. 9.

3) У образца SA-C-1000 (1) обнаружена интересная своеобразная температурная зависимость  $\kappa_{\parallel}^0(T)$  (рис. 9). В области низких температур (5–10 К) теплопроводность возрастает по закону  $\kappa_{\parallel}^0 \sim T$ , затем в интервале 10–20 К ее рост замедляется и она выходит на „плато“, а в интервале 20–200 К начинает снова возрастать, но уже по закону  $\kappa_{\parallel}^0 \sim T^{1.7}$ . При  $T \gg 200$  К ее рост несколько замедляется.

На рис. 9 для сравнения представлены результаты для теплопроводностей ( $\kappa_{\parallel}^0(T)$ ) образцов биоуглеродных матриц белой сосны (образец PI-C-1000) [3], белого эвкалипта (образец EU-C-1000) [1], полученных при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , и нанопористого углерода [25], приготовленного путем химического удаления Si из монокристалла 6H-SiC [18].

У всех представленных на рис. 9 материалов (включая и биоуглеродную матрицу сапели) наблюдаются нестандартные для аморфных тел температурные зависимости теплопроводностей, которые не укладываются в рамки классической теории теплопроводности аморфных материалов, согласно которой при изменении температуры от низких к высоким в отдельных температурных интервалах теплопроводность последовательно меняется по законам:  $T^2$ , const,  $T$ , затем снова const, где теплоемкость, согласно закону Дюлонга и Пти, стремится к постоянной величине, и только при достаточно высоких температурах может наблюдаться рост теплопроводности из-за появления фоновой составляющей теплопроводности.

У биоуглеродных матриц белого эвкалипта и белой сосны на температурных зависимостях теплопроводностей можно выделить два участка: низкотемпературный, где  $\kappa_{\parallel}^0 \sim T$ , и высокотемпературный, где  $\kappa_{\parallel}^0 \sim T^{1.7}$ . У биоуглеродной матрицы сапели, как отмечалось выше, к аналогичным температурным участкам добавляется третий — „плато“ при 10–20 К.

Более сложная температурная зависимость теплопроводности наблюдается у нанопористого аморфного углерода [3,25]. Однако в ней присутствуют участки с температурными зависимостями, характерными для биоуглеродных матриц.

К сожалению, снова, как и в [1,3], приходится констатировать, что существующая теория теплопроводности пока не может объяснить поведение теплопроводности биоуглеродных матриц и нанопористого углерода. Для этого необходимо разработать новую теорию, учитывающую отмеченное выше нестандартное поведение теплопроводности исследуемого в настоящей работе нового класса аморфных углеродных материалов.

## 4. Заключение

По результатам проведенных рентгеноструктурных исследований, а также измерений электропроводности и теплопроводности высокопористой ( $\sim 63$  vol.%) биоуглеродной матрицы сапели с канальным типом пор, полученной путем карбонизации дерева сапели при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , можно сделать следующие выводы.

1) На основании полученных при 300 К рентгенодифракционных данных показано, что биоуглеродная матрица сапели относится к аморфным (рентгеноаморфным) телам, а ее углеродный каркас состоит из двух фаз: аморфного углерода, сохраняющего ближний порядок, и углеродного вещества, состоящего из двух типов независимых кристаллитов. Первый тип представляет „графитовые осколки“ (с размерами 11 Å), а второй — беспорядочно ориентированные отдельные слои графита (с размерами кристаллитов  $\sim 30$  Å).

2) Обнаружен рост электропроводности с повышением температуры от 5 до 300 К у образцов биоуглеродной

матрицы сапели, вырезанных вдоль и поперек пустых „питательных“ каналов дерева сапели.

3) На этих же образцах в том же интервале температур измерена теплопроводность. При измерении вдоль каналов обнаружены нестандартные для классических аморфных материалов температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки: в интервале 5–10 К она возрастает пропорционально  $T$ , затем при 10–20 К выходит на „плато“, а в интервале 20–200 К изменяется как  $T^{1.7}$ .

Подобные температурные зависимости теплопроводности (за исключением наличия области с „плато“) были обнаружены ранее у биоуглеродных матриц белого эвкалипта [1] и белой сосны [3].

Следует отметить, что „плато“ в районе 10–20 К не проявилось в настоящем эксперименте и в биоуглеродной матрице сапели при измерении ее теплопроводности поперек каналов.

4) Оценена величина анизотропии электропроводности и теплопроводности биоуглеродной матрицы сапели в интервале 50–300 К. Она оказалась равной соответственно  $\sim 2$  и 1.3–1.6.

## Список литературы

- [1] 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**, 3, 415 (2006).
- [2] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, A.I. Krivchikov. ФТТ **48**, 11, 1938 (2006).
- [3] 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**, 12, 2150 (2008).
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Domínguez-Rodríguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**, 95 (2004).
- [5] C. Zollfrank, H. Siber. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 495 (2004).
- [6] F.M. Varela-Feria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [7] B.K. Kardashev, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. Mater. Sci. Eng. A **442**, 444 (2006).
- [8] C. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [9] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [10] J. Martinez-Fernandez, A. Munor, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Domínguez-Rodríguez, M. Singh. Acta Mater. **51**, 3259 (2003).
- [11] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **40**, 1321 (2002); **41**, 15 (2003).
- [12] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 259 (1997).
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [14] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).

- [15] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Гос. изд-во техн.-теорет. лит., М.–Л. (1952). 588 с.
- [16] В.Е. Warren. Phys. Rev. **9**, 693 (1941).
- [17] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.
- [18] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **66**, 1080, 1375 (1994).
- [19] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 891, 1484 (1999).
- [20] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.В. Шукарев, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТП **35**, 690 (2001).
- [21] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. ФТП **37**, 811 (2003).
- [22] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1970). С. 111.
- [23] A.L. Lovc. J. Appl. Phys. **22**, 252 (1951).
- [24] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 559 (1980).
- [25] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. Тез. докл. Всесоюз. конф. „Физика полупроводников и полуметаллов“. Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, СПб (2002). С. 122.