

Теплопроводность высокопористых биоуглеродных матриц дерева сосны

© Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiolek*, A. Jezowski*, T.E. Wilkes**, K.T. Faber**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Institute of Low Temperature and Structure Research,
Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

** Department of Materials and Engineering, Robert R. McCormick School of Engineering and Applied Science,
Northwestern University,
2220 Campus Drive, Evanston, IL 60208-3108, USA

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

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2008 г.)

В интервале температур 5–300 К измерены теплопроводность κ и электропроводность σ высокопористых (с канальным типом пор) биоуглеродных матриц белой сосны, приготовленных с помощью пиролиза дерева сосны при температурах карбонизации (T_{carb}) 1000 и 2400 °С. Проведен рентгеноструктурный анализ и определены размеры нанокристаллитов, участвующих в формировании углеродных каркасов исследованных биоуглеродных матриц. Указанные размеры для образцов, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400 °С, находятся соответственно в пределах 12–35 и 25–70 Å. Зависимости $\kappa(T)$ и $\sigma(T)$ получены на образцах, вырезанных вдоль направления роста дерева. На основании измерений $\sigma(T)$ показано, что исследованные биоуглеродные матрицы являются полупроводниками. Значения κ и σ возрастают с увеличением температуры карбонизации образцов. При измерении теплопроводности у обоих типов образцов получена нестандартная для аморфных (и рентгеноаморфных) материалов температурная зависимость фоновой теплопроводности κ_{ph} . При повышении температуры κ_{ph} сначала изменяется пропорционально T , а затем растет $\sim T^{1.7}$. Проведен анализ полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-91353 ННФ_a) и Программы Президиума РАН (П-03_02).

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: 72.80.Tm, 65.60.+a

1. Введение

Настоящая работа посвящена исследованию структурных, электрических и тепловых свойств биоуглеродных матриц белой сосны и является продолжением проводимого нами цикла исследований физических свойств биоуглеродных матриц различных видов дерева [1–3].

Биоуглеродные матрицы получают путем пиролиза (карбонизации) дерева в токе аргона при различных температурах карбонизации (T_{carb}) [4–7]. В результате такого процесса образуется высокопористый (до 75 vol.%) углеродный материал с канальным типом пор (с диаметрами от единиц до $\sim 100 \mu\text{m}$), повторяющих структуру исходного дерева с „питательными“ каналами, вытянутыми вдоль направления его роста. При этом всегда существует также небольшое количество радиальных пор, доля которых возрастает с увеличением плотности исходного дерева [8]. Такой углеродный материал в литературе получил название „биоуглерод“ (или „биоуглеродная матрица“).

В природе углерод распространен в виде ряда аллотропных форм: алмаза, графита, карбина, фуллеренов [9].

К простым формам углерода причисляют аморфный углерод (сажа, шунгиты, углеродные волокна, стеклоуглерод, тонкие графитоподобные пленки) и относят его к переходным формам углерода, структура которых в разной степени приближается к структуре графита [9]. В последние годы большое внимание уделяется модификациям углерода, элементы микроструктуры которых имеют размеры порядка нанометров (углеродные нанотрубки, нанопористый углерод, нанокластеры и т. д.).

Биоуглерод относится к группе высокопористого аморфного углерода. Однако, как было показано в [2,10], в формировании его углеродного каркаса наряду с аморфной массой участвуют и кристаллиты с размерами от 12 до 80 Å. Поэтому его можно отнести и к разряду рентгеноаморфных материалов.

Интерес к исследованию биоуглерода у физиков-экспериментаторов и практиков возник по ряду причин.

1) С научной точки зрения он привлек внимание как новая форма существования высокопористого материала с нестандартным канальным типом пор, позволяющим проводить исследования анизотропии его физических свойств, и как материал, у которого в формировании

углеродного каркаса принимают участие небольшие по размерам кристаллиты.

2) Биоуглеродные матрицы выступают в качестве „промежуточных заготовок“ в технологическом процессе приготовления высокопрочного 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 образуются кубический β -SiC, а вместе с избыточным Si, не вступающим в реакцию с углеродом, — биоморфный композит SiC/Si.

3) Высокопористые каналные биоуглеродные матрицы могут служить [10] в качестве контейнеров для формирования композиционных материалов: углерод/металл, углерод/органика и др.

В литературе имеются данные о физико-химических, структурных, механических, электрических и акустических свойствах биоуглерода [1,4–8,10–12]. Однако исследование тепловых свойств этого материала находится сейчас лишь на начальной стадии. Нам известны только две работы, в которых измерялись теплопроводность [2,3] и теплоемкость [3] биоморфной матрицы белого эвкалипта. Для понимания процессов передачи и рассеяния тепла в высокопористом биоуглероде и его углеродном каркасе необходимо иметь данные о теплопроводности для более широкого набора биоуглеродных матриц. Выполнению этой задачи и посвящена настоящая работа. Цели работы состояли в следующем.

1) На основании данных по рентгеновской дифракции оценить размеры кристаллитов, принимающих участие в формировании углеродных каркасов биоуглеродных матриц белой сосны, полученных при температурах графитизации 1000 и 2400°С.

2) Измерить в широком интервале температур (5–300 К) теплопроводность указанных выше образцов и выяснить, имеются (или отсутствуют) какие-либо существенные различия в поведении фоновой теплопроводности углеродных каркасов этих материалов по сравнению с другими родственными аморфными углеродными материалами.

3) Оценить роль и влияние размеров кристаллитов, принимающих участие в формировании каркасов биоуглеродных матриц сосны, на их теплопроводность.

4) На основании данных по температурной зависимости электропроводности определить, являются ли исследованные материалы полупроводниками или металлами (полуметаллами).

Как было показано в [2], по многим физическим свойствам (структурным, электрическим, тепловым, гальваномагнитным) биоуглерод аналогичен нанопористому углероду, который получают из поликристаллов или монокристаллов карбидов различных материалов (SiC, TiC, Mo₂C и др.) путем химического удаления из них неуглеродных атомов [11]. В процессе обсуждения полученных

нами экспериментальных результатов для биоуглеродных матриц сосны будем проводить сравнение наших данных с аналогичными результатами, полученными для нанопористого углерода.

2. Приготовление образцов, их идентификация и методики измерений

Приготовление биоуглеродных матриц белой сосны осуществлялось в рамках ставшей уже стандартной методики получения биоуглерода [1–7]. Вырезанная из дерева белой сосны пластина с „питательными“ каналами, вытянутыми вдоль направления роста дерева (при наличии небольшой доли радиальных каналов [8]), была подвергнута пиролизу (карбонизации) в токе аргона при различных температурах отжига (T_{carb}).

Получены две пластины биоуглерода: одна после отжига в течение 1 h при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ (PI-C-1000) и вторая с дополнительным последующим отжигом в течение 30 min при 2400°С (PI-C-2400).

Из пластин вырезались образцы для измерения электропроводности и теплопроводности размером $4 \times 4 \times 10$ mm и образцы для рентгеноструктурных исследований размером $3.6 \times 2.5 \times 2.5$ mm.

Для образца PI-C-1000 с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 получена микрофотография (рис. 1). Она оказалась идентичной микрофотографиям биоуглеродных матриц сосны, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800$ [7] и 1000°С [8]. Биоуглеродная матрица сосны имеет более упорядоченную структуру каналных пор по сравнению с матрицами, полученными для других видов дерева (белого эвкалипта, бука, дуба, тополя и др.).

Плотности приготовленных в разных условиях карбонизации образцов биоуглеродной матрицы сосны в пределах ошибки эксперимента оказались

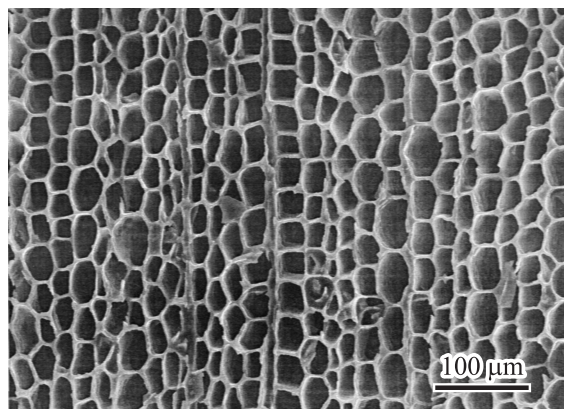


Рис. 1. Микрофотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа для образца PI-C-1000 в сечении, перпендикулярном направлению ростовых каналов дерева.

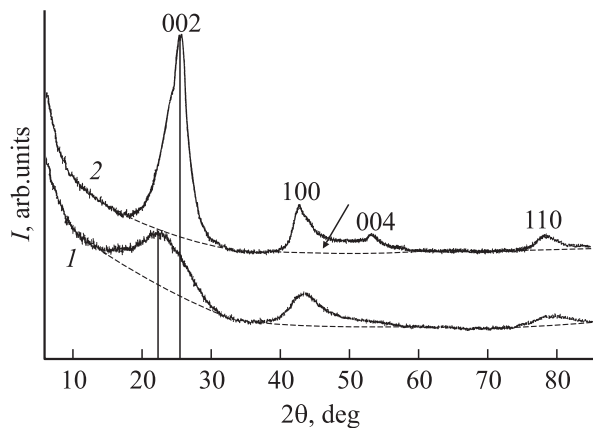


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции для образцов PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2). Для наглядности экспериментальные значения смещены по оси ординат.

равными $\sim 0.4 \text{ g/cm}^3$, а плотности их углеродных каркасов $\sim 1.56 \text{ g/cm}^3$. По литературным данным, плотность биоуглеродной матрицы сосны лежит в интервале $0.31\text{--}0.33 \text{ g/cm}^3$ для образцов, полученных при $T_{\text{carb}} = 800\text{--}1800^\circ\text{C}$ [5,7,8,12], и составляет $0.575\text{--}0.61 \text{ g/cm}^3$ для образцов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ [10]. Значения плотностей углеродных каркасов матриц сосны близки к плотностям каркасов матрицы белого эвкалипта [2] и других форм аморфного углерода [13–15].

Пористость образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 составила $\sim 75 \text{ vol.}\%$. Она оказалась близкой к величине известной из литературы [5]. Согласно [5], пористость биоуглеродной матрицы сосны, полученной при $T_{\text{carb}} = 1800^\circ\text{C}$, составляет $\sim 78 \text{ vol.}\%$ при отношении открытых пор к закрытым 21/57. Поперечный размер пор (каналов), приведенный в литературе, варьируется от 4–8 до $50 \mu\text{m}$ [5,7,8] для образцов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800\text{--}1800^\circ\text{C}$.

Рентгеновские дифрактометрические кривые интенсивности образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 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. Дифрактограммы обоих образцов содержат диффузионные гало, характерные для аморфного (или рентгеноаморфного) материала. Подобные результаты в литературе были получены для биоуглеродных матриц белого эвкалипта, дуба, сосны и тополя [2,5,6,10]. К обсуждению экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, мы еще вернемся в разделе 3.1.

Теплопроводность и электропроводность измерялись в интервале температур 5–300 K в вакууме 10^{-5} mm Hg на установке, аналогичной использованной в [16]. До начала измерений $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ 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.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования. Основной задачей, стоящей перед рентгенодифракционными исследованиями биоуглеродных матриц сосны, была оценка с помощью полученных экспериментальных данных средних размеров кристаллитов, имеющих в этих материалах.

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 λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $B_{2\theta}$ — интегральная полуширина рефлекса, θ — угол Брэгга, $k = 1$ для случая дифракции на трехмерных частицах (рефлексы 002, 004) и $k = 1.84$ для рефлексов 100 и 110, связанных с дифракцией на двумерных частицах [17–19]. Измерение величины $B_{2\theta}$ и определение D приводились для двух ориентаций расположения каналов в образце по отношению к падающему рентгеновскому излучению: аксиальной (вдоль каналов, D_a) и радиальной (поперек каналов, D_r).

Дифракционная картина для образца биоуглеродной матрицы сосны PI-C-1000 (рис. 2) аналогична картине, полученной для природных углей [17] и для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, приготовленной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ (EU-C-1000) [2]. К характерным особенностям рентгеновской дифракции таких материалов можно отнести следующие: 1) размытие дифракционных максимумов, соответствующих рефлексам кристаллического графита; 2) смещение первого максимума (рефлекс 002) в сторону малых углов относительно рефлекса 002 графита; 3) плавный подъем кривой рассеяния в области малых углов.

Все эти особенности наблюдаются на дифрактограмме исследованного образца PI-C-1000 (рис. 2). Три размытых максимума соответствуют рефлексам 002, 100 и 110 графита. Первый максимум для образца PI-C-1000 (рефлекс 002) значительно сместился в сторону малых углов, его межплоскостное расстояние ($d_1 = 3.93 \text{ \AA}$) заметно отличается от межплоскостного расстояния рефлекса 002 графита ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$). 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. Увеличение межплоскостного расстояния d_1 указывает на ослабление связей между слоями в графитовых осколках, связанное с нарушением азимутальной ориентации слоев. Второй и третий максимумы, относящиеся соответственно к рефлексам 100 и 110, связаны с двумерной дифракцией от отдельных беспорядочно ориентированных слоев графита. Межплоскостные расстояния рефлексов 100 ($d_2 = 2.088 \text{ \AA}$) и 110

Размеры кристаллитов D_a и D_r в биоуглеродных матрицах белой сосны и белого эвкалипта

Рефлексы, соответствующие максимумам на дифрактограммах биоуглеродных матриц	PI-C-1000		PI-C-2400		EU-C-1000 [2]*
	$D_a, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_a, \text{Å}$	$D_r, \text{Å}$	$D_a, \text{Å}$
002	12	12	27	25	12
100	35	31	63	59	35
110	31	31	68	70	41
004	—	—	25	26	—

*В [2] при определении размеров кристаллитов для биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта по рефлексам 100 и 110 коэффициент k в формуле (1) полагался равным единице. При построении данной таблицы, для этих же рефлексов в формуле (1) использовался коэффициент $k = 1.84$, как это было принято при определении размеров кристаллитов в биоуглеродных матрицах сосны.

($d_3 = 1.210 \text{ Å}$) меньше соответствующих расстояний для графита ($d_{100} = 2.127 \text{ Å}$ и $d_{110} = 1.228 \text{ Å}$). Такое смещение межплоскостных расстояний и асимметрия рефлексов соответствуют теории дифракции от беспорядочно ориентированных слоев [17].

Отношение интенсивностей I_{100}/I_{002} для образца PI-C-1000 равно 0.42. Для упорядоченного графита оно значительно меньше чем 0.1 [17]. С учетом этого на основании полуколичественной оценки можно заключить, что из общей суммы кристаллических образований в исследованном образце $\sim 30\%$ приходится на одиночные разориентированные слои, а $\sim 7\%$ — на пакеты, содержащие минимум два слоя. Помимо слоистых частиц образец PI-C-1000 содержит также и аморфную фазу. Подтверждением этого может служить плавное повышение фона $I = f(2\theta)$ с уменьшением угла Брэгга (рис. 2). Сопоставление полученных нами дифрактометрических данных для образца PI-C-1000 с детально изученными рентгенограммами природных углей [17] показало хорошее совпадение всех рентгенометрических данных этих двух объектов: межплоскостных расстояний, ширины рефлексов, их относительных интенсивностей, соотношения интенсивностей фона и рефлексов. Это позволяет при обсуждении рентгеноструктурных характеристик образца PI-C-1000 воспользоваться некоторыми количественными оценками, полученными в [17] для углей. Согласно [17], аморфная фаза в углях составляет $\sim 35\%$, а 65% приходится на двуслойные графитовые пакеты и одиночные слои. Можно предположить, что такое же соотношение между этими фазами, возможно, будет иметь место и в исследованном нами образце PI-C-1000.

Дифракционная картина для образца PI-C-2400 также представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, отжиг при 2400°C значительно увеличил степень графитизации образца: интенсивность рефлекса 002 резко возросла, обострились максимумы всех рефлексов, появился рефлекс 004. Максимум рефлекса 002 сместился в сторону больших углов, межплоскостное расстояние d_1 для образца PI-C-2400 стало равным 3.48 Å и приблизилось (по сравнению со значением d_1 для образца PI-C-1000) к величине межплоскостного расстояния рефлекса 002 графита. Максимумы рефлексов 100 и 110, наоборот, сместились к малым углам ($d_2 = 2.112$ и $d_3 = 1.223 \text{ Å}$). Рефлекс 002 имеет небольшой наплыв со стороны малых

углов. Межплоскостное расстояние этого наложившегося максимума $d = 3.68 \text{ Å}$. По-видимому, кристаллизация образца неоднородна, и часть графитовых областей имеет меньший размер кристаллитов, чем основная масса вещества. Отношение интенсивностей I_{100}/I_{002} для образца PI-C-2400 равно 0.2. Таким образом, в отличие от образца PI-C-1000 одиночные беспорядочно ориентированные слои и пакеты, содержащие минимум два слоя, могут составлять в нем соответственно уже ~ 15 и 85% от количества содержащейся кристаллической фазы.

На рис. 2 стрелкой обозначен участок дифрактограммы между рефлексами 100 и 004. Видно, что между этими рефлексами фон завышен. Такого завышения нет у образца PI-C-1000. Графит в этой области имеет два рефлекса 101 ($2\theta = 44.8^\circ$) и 102 ($2\theta = 50.6^\circ$). Оба этих рефлекса возникают только при наличии в материале упорядочения. Возможно, появление завышенного фона у образца PI-C-2400 объясняется начальной стадией образования дальнего порядка.

В таблице приведены размеры кристаллитов для образцов PI-C-1000 и PI-C-2400, рассчитанные по формуле (1) для всех рефлексов, зафиксированных дифрактограммами (рис. 2), при аксиальной и радиальной ориентациях каналов в образцах по отношению к падающему рентгеновскому излучению. Видно, что в пределах ошибки метода радиальная и аксиальная ориентации дают одинаковые результаты. В таблице для сравнения приведены литературные значения D_r для кристаллитов в биоуглеродной матрице белого эвкалипта [2]. В [10] из рентгеноструктурных данных для биоуглеродной матрицы белой сосны также были определены размеры имеющихся в ней кристаллитов. Полученные нами значения для D_a кристаллитов этого материала совпадают с результатами работы [10], если ее данные пересчитать с использованием экспериментальных величин для $B_{2\theta}$ (как это следует из формулы (1)), а не B_θ , как это сделано в [10].

При рассмотрении экспериментальных данных, представленных в таблице, можно сделать несколько интересных выводов.

1) Размеры кристаллитов, принимающих участие в формировании углеродных каркасов матриц сосны и эвкалипта, близки между собой, и по размерам их можно отнести к разряду нанокристаллитов.

2) С ростом T_{carb} происходит увеличение размеров кристаллитов.

3) У образца PI-C-2400 размеры кристаллитов, образующих „графитовые осколки“, которые определяются с помощью рефлексов 002 и 004, близки между собой и, например, для аксиальной ориентации каналов образца по отношению к падающему рентгеновскому излучению составляют соответственно 27 и 25 Å. Также близки по размерам и кристаллиты, определяемые из рефлексов 100 и 110, связанные с двумерной дифракцией от отдельных беспорядочно ориентированных слоев графита. Размеры кристаллитов D_a составляют при этом соответственно 63 и 68 Å. Такое совпадение значений D_a для двух порядков отражения свидетельствует о существовании единственной причины размытия рефлексов дифрактограммы — наличии кристаллитов малого размера.

В заключение этого раздела отметим, что биоуглерод можно рассматривать как материал, состоящий из двух фаз: аморфного углерода, сохраняющего только ближний порядок, и углеродного вещества, частицы которого обладают порядком двух измерений и образуют слои. Они могут существовать в виде одиночных, беспорядочно ориентированных слоев либо образовывать пакеты, в которых нормали к слоям параллельны, но азимутального согласования может и не быть. Образование пакета (графитового осколка) можно рассматривать как появление трехмерного порядка, фиксируемого наличием рефлексов 002 и 004. Увеличение T_{carb} способствует упорядочению слоев, число одиночных слоев уменьшается, растет число графитовых осколков, и, возможно упорядочивается взаимная ориентация слоев, но при этом графит еще не образуется.

Таким образом, в биоуглеродных матрицах сосны PI-C-1000 и PI-C-2400 существуют два типа независимых кристаллитов: первый тип характеризуется рефлексами 002 и 004 и представляет „графитовые осколки“, второй тип связан с рефлексами 100 и 110 и представляет „беспорядочно ориентированные отдельные слои графита“. Наше предположение подтверждается экспериментальными и расчетными данными по рентгеновской дифракции родственного биоуглеродным матрицам материала — нанопористого аморфного углерода, который имеет картину рентгеновской дифракции, подобную биоуглеродным матрицам [20], а его углеродный каркас, так же как и у биоуглеродных матриц, конструируется из нанокристаллитов с размерами от 10 до 100 Å [21–25].

3.2. Электропроводность. На рис. 3 приведены экспериментальные данные для σ_{exp} и σ_0 , полученные соответственно без учета и с учетом пористости образцов PI-C-1000 (рис. 3, *a*) и PI-C-2400 (рис. 3, *b*). Учет пористости проводился с помощью простой формулы [26,27]

$$\sigma_{\text{exp}} = \sigma_0(1 - p), \quad (2)$$

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

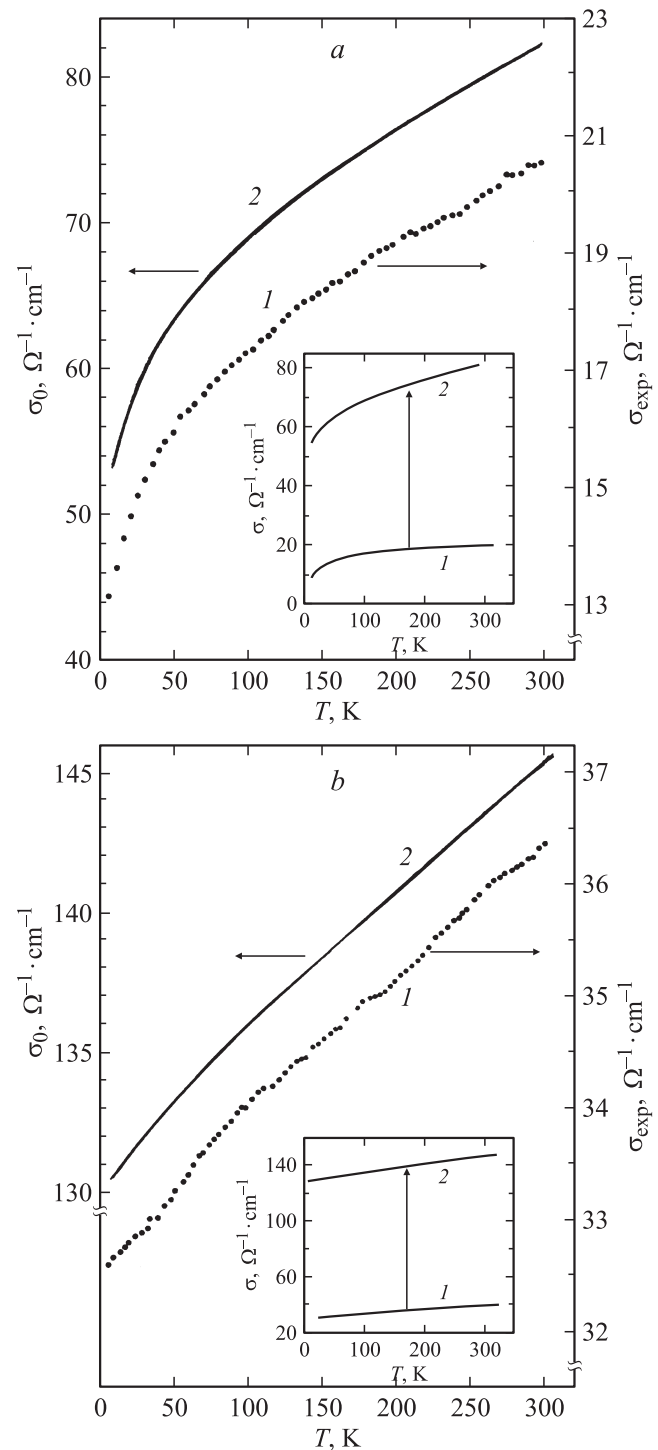


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводностей, измеренных в направлении ростовых каналов дерева (σ), для образцов биоуглеродных матриц сосны PI-C-1000 (*a*) и PI-C-2400 (*b*). 1 и 2 — данные для $\sigma_{\text{exp}}(T)$ и $\sigma_0(T)$ без учета и с учетом пористости образцов соответственно. На вставках обе зависимости даны в одном масштабе.

принималась равной 0.75. Измерения электропроводности проводились вдоль ростовых каналов образцов. Как видно из рис. 3, электропроводность для обоих исследо-

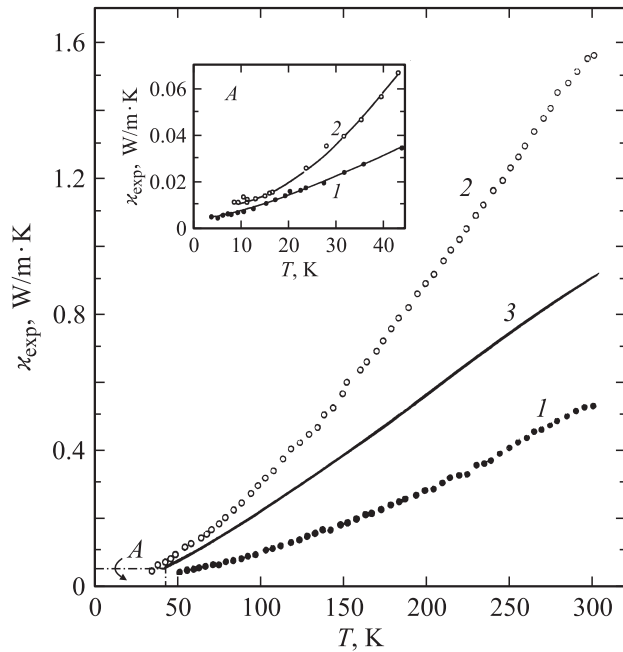


Рис. 4. Температурные зависимости общей теплопроводности $\kappa_{\text{exp}}(T)$ для образцов биоуглеродных матриц сосны PI-C-1000 (1), PI-C-2400 (2) и биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта EU-C-1000 [2] (3). Измерения проводились вдоль ростовых каналов дерева без учета пористости образцов. На вставке А — данные для низкотемпературных участков $\kappa_{\text{exp}}(T)$

ванных образцов имеет полупроводниковый характер — увеличивается с ростом температуры.

3.3. Теплопроводность. Экспериментальные данные для теплопроводностей κ_{exp} образцов биоуглеродных матриц сосны PI-C-1000 и PI-C-2400 приведены на рис. 4. Там же для сравнения представлены данные из работы [2] для κ_{exp} образца EU-C-1000 биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, имеющего пористость 43.3 vol.% [28] и $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Измерение теплопроводности всех образцов проводилось вдоль их каналов. Результаты измерений κ представлены на рис. 4 без учета пористости. Наименьшая величина κ_{exp} оказалась у образца PI-C-1000.

В эксперименте нами измерялась общая теплопроводность $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{exp}}$

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

где κ_e и κ_{ph} — соответственно электронная и фононная составляющие теплопроводности. Оценки κ_e по закону 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. 4, $\kappa_e \ll \kappa_{\text{ph}}$ и поэтому величина κ_{exp} для всего исследованного интервала температур будет равна κ_{ph} , но без учета пористости исследованных образцов.

В [2] при анализе экспериментальных результатов для теплопроводности высокопористой биоуглеродной матрицы белого эвкалипта основное внимание было уделено данным, полученным без учета пористости образца, и сравнению их с $\kappa(T)$ других пористых аморфных углеродных материалов (также полученной без учета их пористости). Однако более интересную информацию о природе углеродного материала и особенностях поведения теплопроводности его кристаллической решетки можно получить из анализа данных о теплопроводности углеродного каркаса пористого материала $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$. Этим вопросом мы и займемся в настоящей работе.

Для получения величин $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ следует рассчитать теплопроводность исследованных образцов с учетом их пористости по простой формуле [29]

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

где κ_{ph} и κ_{ph}^0 — соответственно теплопроводности без учета и с учетом пористости образца.

На рис. 5 приведены зависимости $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ для образцов PI-C-1000, PI-C-2400 и EU-C-1000 [2]. Как видно из этого

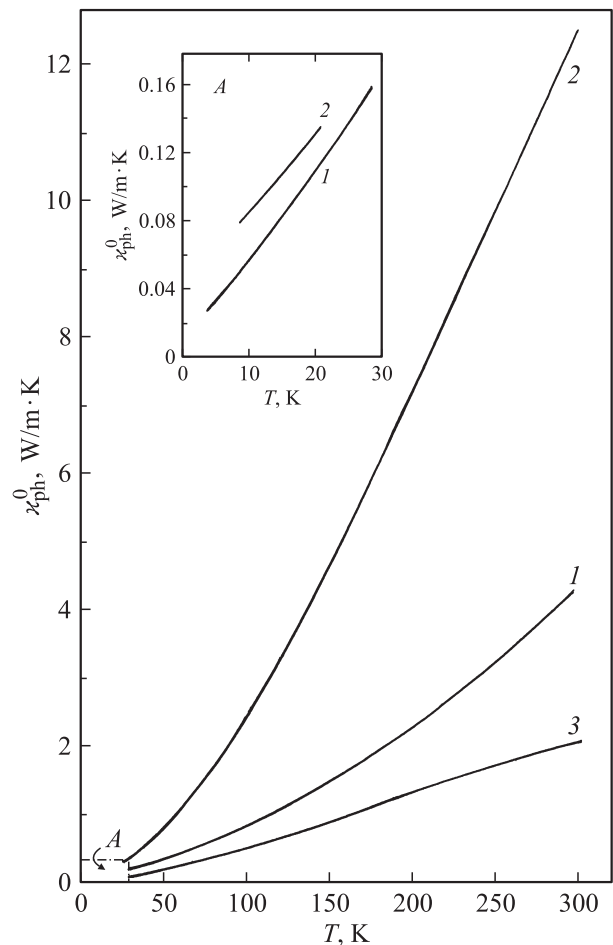


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ образцов PI-C-1000 (1), PI-C-2400 (2) и EU-C-1000 [2] (3) с учетом их пористости. На вставке А — данные для низкотемпературных участков $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$.

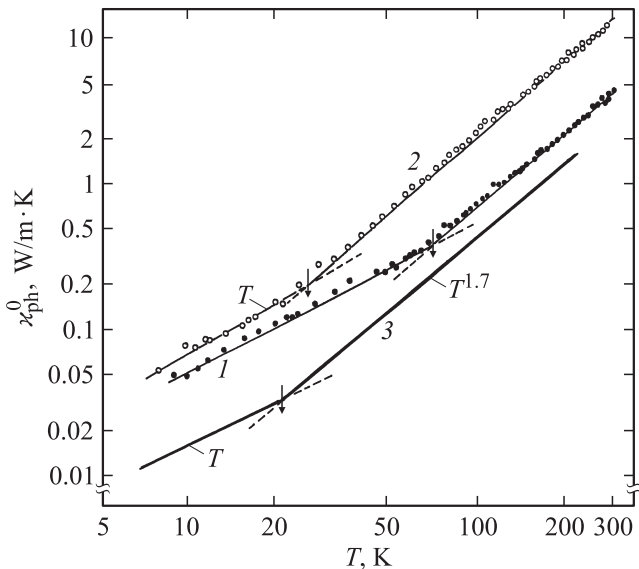


Рис. 6. Температурные зависимости в логарифмическом масштабе теплопроводностей $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ образцов PI-C-1000 (1), PI-C-2400 (2) и EU-C-1000 [3] (3) с учетом их пористости. Стрелками отмечены температуры T_0 , при которых происходит смена наклона прямых.

рисунка, после учета пористости произошла „рокировка“ положения по шкале κ между образцом EU-C-1000 и PI-C-1000 по сравнению с данными, представленными на рис. 4. Наименьшая теплопроводность углеродного каркаса наблюдается теперь у образца EU-C-1000.

На рис. 6 в логарифмическом масштабе приведены зависимости $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ для углеродных каркасов образцов биоуглеродных матриц сосны и белого эвкалипта: PI-C-1000, PI-C-2400 и EU-C-1000 [2,3]. У всех трех образцов наблюдается необычная (особенно для аморфных материалов) температурная зависимость теплопроводности, а именно: с ростом температуры сначала $\kappa_{\text{ph}}^0 \sim T$, а затем $\kappa_{\text{ph}}^0 \sim T^{1.7}$. Температура T_0 , при которой происходит смена наклона (обозначенная на рис. 6 и 7 стрелками), у всех трех образцов различна.

Существующая теория теплопроводности не может объяснить такое поведение аморфных материалов. Для классических аморфных тел 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 фотонной составляющей теплопроводности.

Было интересно выяснить (а если удастся, то и установить причину), характерна ли обнаруженная необычная температурная зависимость теплопроводности только лишь для биоуглерода, или она может наблюдаться и у других аморфных (и рентгеноаморфных) углеродных материалов. Для этого мы провели сравнение получен-

ных нами экспериментальных данных для биоуглерода с теплопроводностями κ_{ph} принципиально различных по своей природе аморфных углеродных материалов (рис. 7, *a–c*).

1) Графитовые волокна (graphite fibres) (3 на рис. 7, *a*), измерение теплопроводности вдоль волокон [30]. Образцы графитовых волокон были получены в результате пиролиза натуральных газов при $T_{\text{carb}} = 1130^\circ\text{C}$. Согласно рентгеноструктурным данным, размеры кристаллитов в волокнах, определенные по рефлексу 002, составляли $\sim 40 \text{ \AA}$. В [30] не указаны значения пористости для исследованных в работе образцов графитовых волокон, поэтому на рис. 7, *a* приведены значения их теплопроводности без учета пористости, что затрудняет проведение сравнения этих данных с теплопроводностью биоуглерода по величине, но не препятствует сравнению их температурных зависимостей.

2) Стеклоуглерод (glassy carbon, black glass) (6 на рис. 7, *b*), полученный при карбонизации органики при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ и имеющий пористость $p \sim 0.35$ [31].

3) Нанопористый углерод [32] (7, 8 на рис. 7, *c*), полученный, как уже отмечалось выше, путем химического удаления неуглеродных атомов из монокристаллических и поликристаллических образцов карбидов различных материалов.¹ Нанопористый углерод имеет пористость в среднем $\approx 70 \text{ vol.}\%$, 45 vol.% из которой приходится на нанопоры с размерами $\approx 8 \text{ \AA}$ [22], а в формировании его углеродного каркаса принимают участие нанокристаллиты с размерами от 10 до 100 \AA [21–24].

Данные теплопроводностей для образцов стеклоуглерода и нанопористого углерода с учетом их пористости приведены на рис. 7, *b, c*.

На рис. 7, *a*, для сравнения масштаба изменения теплопроводностей углеродных материалов от кристаллического состояния до аморфного приведены данные для теплопроводности пиролитического графита [13], измеренной вдоль и поперек кристаллографической оси C кристалла.

Какие выводы можно сделать из представленных на рис. 7 результатов? В основном они сводятся к следующему.

Ни в одном из углеродных материалов не наблюдается классической для аморфных тел температурной зависимости фоновой теплопроводности. Если воспользоваться приведенной выше схемой, описывающей ее температурную зависимость для аморфных тел, то для $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ стеклоуглерода ее можно записать в виде T^2 , const, T ; для нанопористого углерода — как T , const, T , $T^{1.7}$, а для графитовых волокон наблюдается лишь одна температурная область, где $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{2.3}$. Наиболее близко к классическому случаю аморфной теплопроводности поведение $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ стеклоуглерода (6 на рис. 7, *b*).

¹ Представленные на рис. 7, *c* графики $\kappa(T)$ для образцов нанопористого углерода, полученных из монокристалла $6H\text{-SiC}$ и поликристалла $\alpha\text{-SiC}$, заимствованы из работы [32], но построены по экспериментальным точкам, данные для которых были предоставлены нам В.В. Поповым, за что авторы статьи выражают ему благодарность.

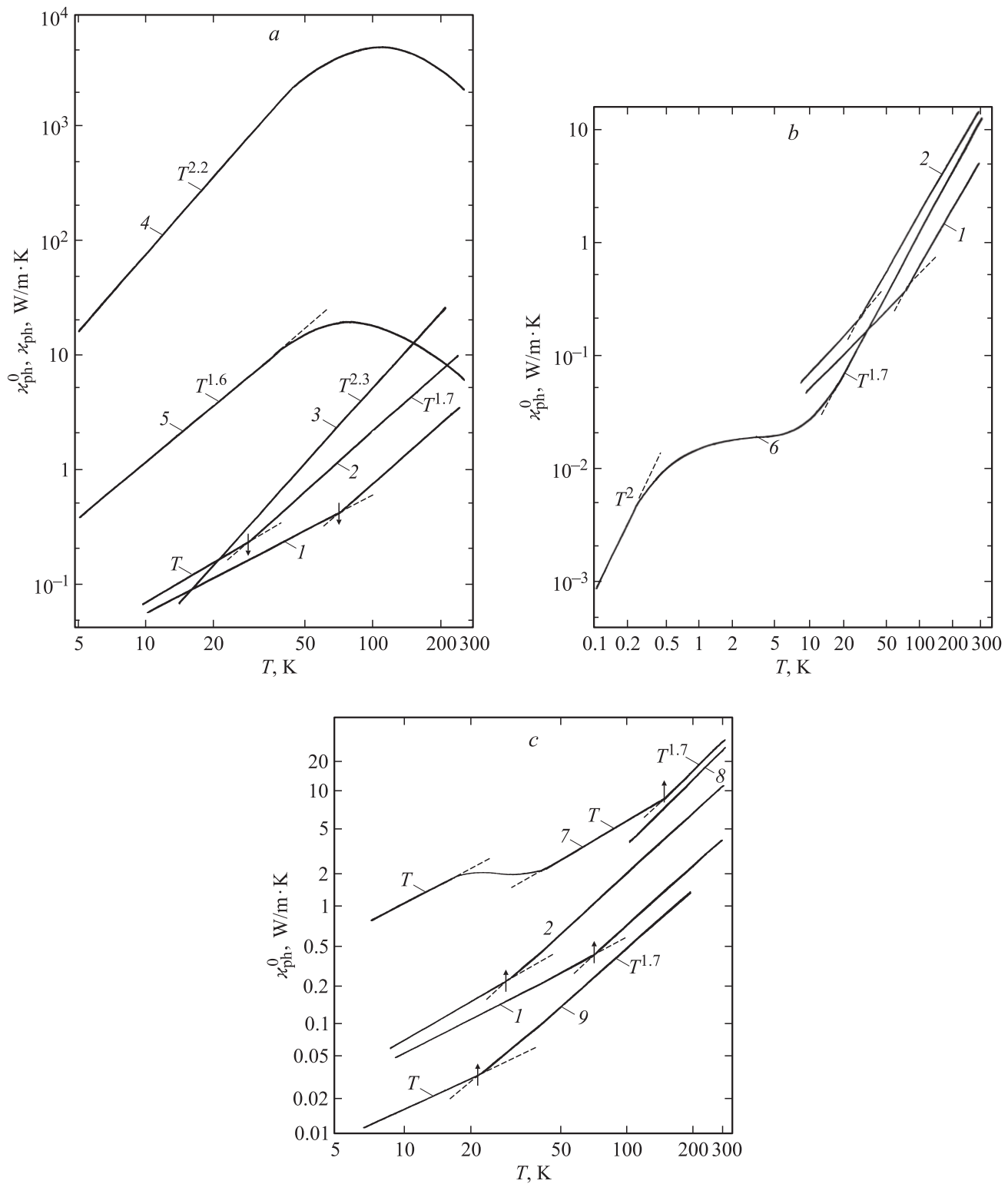


Рис. 7. Температурные зависимости фоновых теплопроводностей образцов биоуглеродных матриц белой сосны PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2), графитовых волокон (тепловой поток направлен вдоль волокон) [30] (3), пиролитического графита [13] (тепловой поток направлен перпендикулярно (4) и параллельно (5) кристаллографической оси C), стеклоуглерода [31] (6), нанопористого углерода [32] (7, 8), полученного путем химического удаления Si из монокристалла $6H$ -SiC (7) и поликристаллического образца α -SiC (8), и биоуглеродной матрицы белого эвкалипта EU-C-1000 [2,3] (9). Стрелки объясняются в подписи к рис. 6. Кривые 1, 2, 6–9 приведены с учетом пористости образцов (χ_{ph}^0), для кривых 3–5 пористость не учитывалась (χ_{ph}).

Интересующие нас температурные зависимости $\chi_{\text{ph}}^0 \sim T$ и $\chi_{\text{ph}}^0 \sim T^{1.7}$ наблюдаются только лишь для отдельных температурных областей в нанопористом углероде (7 на рис. 7, *c*) и не являются типичными для других форм аморфного углерода.

Нестандартная температурная зависимость фонной теплопроводности у биоуглеродных матриц и нанопористого углерода, по-видимому, не связана с наличием в их углеродных каркасах нанокристаллитов. В пользу такого заключения свидетельствуют результаты для $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ аморфных графитовых волокон (3 на рис. 7, *a*). В формировании их углеродных каркасов, как отмечалось выше, также принимают участие нанокристаллиты, но наблюдаемая зависимость $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ совсем иная, чем у биоуглерода и нанопористого углерода (рис. 7, *a, c*). К сожалению, реальных физических причин, которые могли бы объяснить обнаруженный эффект, мы пока найти не смогли. Можно высказать лишь предположение: поскольку рассматриваемый эффект проявился и в нанопористом углероде, он может быть связан с рассеянием фононов на нанопорах, которых много в этом материале. Возможно, такие же нанопоры имеются и в биоуглероде. Кроме того, не следует забывать о том, что отличительной особенностью высокопористых биоуглеродных матриц и нанопористого углерода по сравнению с другими углеродными материалами (графитовыми волокнами, стеклоуглеродом и некоторыми другими) является их способность при своей „углеродной организации“ при температуре карбонизации сохранять структуру исходного „материнского“ материала: биоуглерода — дерева, а нанопористый углерод — карбидных материалов, из которых химическим путем удалены неуглеродные атомы. Не исключено, что это обстоятельство может как-то сказаться на их температурной зависимости $\chi_{\text{ph}}^0(T)$. Однако, чтобы сделать более обоснованные заключения о природе обнаруженного эффекта, необходимо накопить дополнительный экспериментальный материал по исследованию фонной теплопроводности как нанопористого углерода, так и биоуглерода.

Наличие кристаллитов в углеродных каркасах рассмотренных на рис. 7, *a, c* материалов может оказать влияние на поведение их теплопроводностей. Например, наблюдается тенденция к увеличению χ_{ph}^0 по мере роста размеров нанокристаллитов в каркасах. Не исключено, что зависимость от размеров кристаллитов в каркасах может проявиться и при исследовании поведения длины свободного пробега фононов l в них, когда величина l будет становиться сравнимой с размерами, характерными для нанокристаллитов. Такой эффект был обнаружен нами при исследовании фонной теплопроводности биоуглеродной матрицы белого эвкалипта [3] и отмечен в [30] при анализе данных по теплопроводности графитовых волокон. Для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта было показано, что в интервале температур 100–280 К l становится постоянной и равной ~ 13 Å, что близко к размерам нанокристаллитов ~ 12 Å (см. таблицу), определенным в этом материале из рентгенодифракционных данных по рефлексу (002).

Вернемся к рассмотрению температурных зависимостей фонной теплопроводности углеродных материалов, представленных на рис. 7.

1) Как видно из этого рисунка, у большинства углеродных материалов (за исключением графитовых волокон) при повышенных температурах наблюдается зависимость $\chi_{\text{ph}}^0 \sim T^{1.7}$.

2) Температурная зависимость χ_{ph}^0 образца нанопористого углерода (7 на рис. 7, *c*), как уже отмечалось выше, похожа по форме на таковую для аморфных материалов, но имеет специфический (не классического характера) вид на различных участках кривой $\chi_{\text{ph}}^0(T)$. Температурные зависимости $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ образцов углеродных матриц (1, 2, 9 на рис. 7, *c*) во всем исследованном интервале температур подобны температурной зависимости нанопористого углерода в интервале 45–300 К. Возможно, что фонная теплопроводность для углеродных матриц будет такой же аморфноподобной по форме, как и у нанопористого углерода, но уже при более низких температур ($T < 5$ К).

В разделе 3.1 на основании рентгенодифракционных данных отмечалось, что у образца PI-C-2400, возможно, обнаруживаются некоторые признаки проявления дальнего порядка. Однако это никак не сказалось на поведении $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ этого образца.

При анализе полученных экспериментальных данных также пока не удалось получить ответ на вопрос, что же является причиной сдвига по температурам T_0 , при которых происходит смена наклонов в зависимостях $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ у биоуглеродных матриц сосны и белого эвкалипта.

4. Заключение

По результатам проведенного цикла рентгенодифракционных исследований и измерений при 5–300 К электропроводности и теплопроводности высокопористых (~ 75 vol.%) с канальным типом пор биоуглеродных матриц белой сосны, полученных с помощью пиролиза дерева сосны при температурах карбонизации 1000 и 2400°C, можно сделать следующие основные выводы.

1) На основании рентгенодифракционных данных показано, что исследованные материалы относятся к аморфным телам. У них оценены размеры графитоподобных кристаллитов, которые принимают участие в формировании углеродных каркасов этих высокопористых биоуглеродных матриц. Оказалось, что обнаруженные кристаллиты по размерам можно отнести к разряду нанокристаллитов. В образцах, полученных при температурах карбонизации 1000 и 2400°C, размеры кристаллитов соответственно находятся в пределах 12–35 и 25–75 Å.

2) При измерении теплопроводности у биоуглеродных матриц обнаружены нестандартные для классических аморфных материалов температурные зависимости теплопроводностей кристаллической решетки: $\chi_{\text{ph}}^0 \sim T$ при низких температурах с изменением наклона на $\chi_{\text{ph}}^0 \sim T^{1.7}$ при более высоких температурах.

3) Проведен анализ литературных данных для температурных зависимостей фоновой теплопроводности у различных форм аморфных углеродных материалов (графитовые волокна, стеклоуглерод, нанопористый углерод) с целью найти возможное объяснение появления аномальной температурной зависимости $\chi_{ph}^0(T)$ у биоуглеродных матриц белой сосны. К сожалению, дать достаточно обоснованное объяснение этому эффекту пока не удалось. Для этого, по-видимому, потребуется разработать новую теоретическую модель для аморфного материала, которая смогла бы объяснить поведение $\chi_{ph}^0(T)$ для данного конкретного случая.

4) На основании измерений температурной зависимости электропроводности показано, что исследованные в работе материалы являются полупроводниками.

Список литературы

- [1] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, ФТТ **47**, 800 (2005).
- [2] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Каргенко, 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).
- [3] 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**, 1938 (2006).
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Domínguez-Rodríguez, V. Fernández-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**, 95 (2004).
- [5] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [6] C.E. Byrne. D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [7] C. Zollfrank, H. Siber. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 495 (2004).
- [8] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Domínguez-Rodríguez, M. Singh. Acta Mater. **51**, 3259 (2003).
- [9] Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов. Изв. РАН. Сер. хим. **3**, 450 (1993).
- [10] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **40**, 1321 (2002); **41**, 15 (2003).
- [11] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **66**, 1080; 1375 (1994).
- [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] W.W. Tyler, A.C. Wilson. Phys. Rev. **89**, 870 (1953).
- [15] W.S. Rothwell. J. Appl. Phys. **39**, 1840 (1968).
- [16] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [17] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Изд-во технико-теорет. лит., М.–Л. (1952). 588 с.
- [18] В.Е. Warren. Phys. Rev. **9**, 693 (1941).
- [19] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.
- [20] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 891 (1999).
- [21] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ **43**, 132 (2001).
- [22] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.В. Шукарев, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТП **35**, 690 (2001).
- [23] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. ФТП **37**, 811 (2003).
- [24] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 758 (2002).
- [25] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 1484 (1999).
- [26] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1970). С. 111.
- [27] A.L. Love. J. Appl. Phys. **22**, 252 (1951).
- [28] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis Universidad de Sevilla (2004).
- [29] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **16**, 559 (1980).
- [30] J. Heremans, C.P. Beetz, jr. Phys. Rev. B **32**, 1981 (1985).
- [31] J.A. Katerberg, A.C. Anderson. J. Low. Temp. Phys. **30**, 739 (1978).
- [32] 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.