

03

Особенности электрических свойств биоуглеродов BE-C(Fe), карбонизированных в присутствии Fe-содержащего катализатора

© В.В. Попов¹, Т.С. Орлова^{1,2,¶}, А. Gutierrez-Pardo³, J. Ramirez-Rico³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Universidad de Sevilla—CSIC, Sevilla, Spain

¶ E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2016 г.)

Проведено исследование влияния частичной графитизации на электрические и гальваномагнитные свойства биоморфных углеродов BE-C(Fe), полученных карбонизацией древесины бука при температурах 850–1600 °С в присутствии железосодержащего катализатора. Использование Fe-катализатора при $T_{\text{carb}} \geq 1000$ °С приводит к формированию наноразмерных включений графитовой фазы, при этом ее суммарный объем и размер нанокристаллитов растут с увеличением T_{carb} . Получены данные по концентрации и подвижности носителей заряда. Показано, что по типу проводимости и особенностям магнетосопротивления частично графитизированные углероды BE-C(Fe) с $T_{\text{carb}} \geq 1000$ °С относятся к сильно разупорядоченным металлическим системам, проводимость которых может быть описана с учетом вклада квантовых поправок, главным образом поправки, обусловленной электрон-электронным взаимодействием. Показано, что для образцов BE-C(Fe) с $1000 \leq T_{\text{carb}} < 1600$ °С характерны немонотонные зависимости постоянной Холла R от величины магнитного поля, что наиболее вероятно обусловлено вкладом разных групп носителей заряда: электронов и дырок. В образцах BE-C(Fe) с $T_{\text{carb}} = 1600$ °С коэффициент Холла соответствует металлическому состоянию, что связывается с гомогенизацией проводящей среды в результате формирования значительного объема графитовой фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-03-00496) и программы Президиума РАН (П-20).

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44269.341

1. Введение

Различные высокопористые углеродные материалы активно исследуются с целью применения их в качестве электродов в электрохимических конденсаторах (суперконденсаторах) [1–7]. Такой интерес к углеродным материалам обусловлен прежде всего их доступностью, возможностью сравнительно легкой обработки для получения высокой пористости и относительно невысокой стоимостью. Более того, углеродные материалы обладают высокой химической стойкостью и могут работать в широком диапазоне температур. Большое число углеродных материалов (от активированных углей до углеродных нанотрубок) уже используется для изготовления электродов.

В последнее время значительное внимание привлекают монолитные биоуглероды, получаемые карбонизацией натуральной древесины [8–11]. Такие материалы имеют преимущество, поскольку для приготовления из них электродов не требуется связующих добавок. При карбонизации натуральной древесины биоуглероды повторяют природную пористость, которая складывается главным образом из канальных пор малого (несколько микрон) и большого (от десятков до более сотни

микрон) диаметров и занимает в совокупности 40–75 vol.% в зависимости от вида исходной древесины. Для увеличения свободной поверхности, необходимой для обеспечения значительной электроемкости, были предприняты попытки введения мезо- и нанопористости путем использования при карбонизации катализаторов на основе переходных металлов Ni и Fe [12,13]. Применение Fe-содержащего катализатора при карбонизации древесины бука и прессованной микродревесной фибры в сотни раз увеличило площадь свободной поверхности за счет введения мезо- и нанопористости, что позволило достичь относительно высокой электроемкости (> 100 F/g) [13]. Отмечается также, что каталитическая графитизация биоуглеродов с использованием Ni- [14,15] и Fe-содержащих [16] катализаторов значительно улучшает теплопроводность биоуглеродов.

Для использования пористых углеродов в качестве электродов в суперконденсаторах важным является не только наличие взаимосвязанной микро- и мезопористости, обеспечивающей большую площадь свободной поверхности, а следовательно, и значительную величину электроемкости, но и хорошая электропроводность для осуществления быстрого действия в работе. Однако электропроводность биоуглеродов сильно зависит как от тер-

мической обработки, так и от использования катализаторов. Было показано, что при повышении температуры карбонизации T_{carb} от 600 до 2400°C удельное электропроводление ρ биоуглеродов, полученных без катализатора, падает на несколько порядков, при этом основное падение приходится на интервал $600 < T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$, затем величина ρ изменяется с температурой карбонизации плавно [17]. При $T_{\text{carb}} = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит смена механизмов проводимости: для биоуглеродов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ характерна прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, а для образцов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ — металлическая проводимость сильно разупорядоченных систем [18]. Использование Ni-катализатора при карбонизации с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ привело к частичной графитизации биоуглерода — образованию графитовых включений, размер и объемная доля которых растут с увеличением T_{carb} : при максимальной исследованной $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ размер глобул графита достигает микронных размеров ($1\text{--}3\ \mu\text{m}$) [19]. При этом проводимость увеличивается в $\sim 1.2\text{--}1.3$ раза по сравнению с таковой для неграфитизированного биоуглерода, полученного точно в таких же условиях, но без катализатора, хотя характер проводимости не изменяется [20].

В настоящей работе мы продолжаем серию исследований влияния каталитической графитизации на электропроводность биоуглеродов. Впервые в широкой области температур ($4.2\text{--}300\ \text{K}$) исследуются электротранспортные и гальваномагнитные свойства биоуглеродов, полученных карбонизацией дерева бука при температурах $850\text{--}1600^\circ\text{C}$ в присутствии Fe-содержащего катализатора, в сопоставлении с их микроструктурными особенностями. Полученные данные сравниваются с электротранспортными свойствами биоуглеродов, карбонизированных в подобных условиях с использованием Ni-содержащего катализатора [21].

2. Образцы и экспериментальная методика

Исследовались образцы биоуглерода, полученного карбонизацией древесины бука при значениях температуры карбонизации T_{carb} в области $850\text{--}1600^\circ\text{C}$ в присутствии Fe-содержащего катализатора. Предварительно высушенные куски древесины размером $75 \times 15 \times 15\ \text{mm}$ помещались в раствор хлорного железа в изопропанол (3M FeCl_3) для заполнения им пор и выдерживались в растворе в течение 2 h. Затем образцы высушивались при небольшом подогреве до момента полного высыхания, который контролировался по изменению веса прекурсора. Пиролиз осуществлялся в потоке инертного газа (азота чистоты 99.999%). Нагрев проводился со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$ до 500°C , затем со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до температуры карбонизации T_{carb} ($850, 1000, 1150, 1300, 1400, 1500$ и 1600°C), при которой образец выдерживался в течение 30 min, а затем охлаждался со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Такой температурный режим пиролиза позволял избежать образования трещин. После пироли-

Характеристики мезопористости биоуглерода BE-C(Fe), определенные по методу БЭТ [12,13]

$T_{\text{carb}}, ^\circ\text{C}$	Площадь поверхности пор, m^2/g	Средний размер поры, nm	Объем пор, cm^3/g
1000	370	2.6	0.24
1300	217	3.6	0.21
1600	167	3.6	0.15

за остаточное железо устранялось путем промывания образцов в концентрированной кислоте HNO_3 (67%, Panreac) в течение 2 h с последующим промыванием в ацетоне до достижения нейтрального значения pH и сушкой в печи. Данный метод получения графитизированных биоуглеродов подробно описан в [13].

В дальнейшем систему образцов биоуглерода бука, карбонизированных с использованием Fe-содержащего катализатора и затем химически обработанных для удаления остаточного железа, будем обозначать как BE-C(Fe), а конкретные образцы, полученные при некоторой определенной температуре карбонизации T_{carb} , — как BE-C(Fe)- T_{carb} .

Подробно структура полученных образцов исследовалась в [13,16] методами рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Проведенный микроструктурный анализ показал, что объемная графитовая фаза (G -фаза) формируется лишь при $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$, в образцах с $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$ G -фаза не образуется.

Тонкая структура графитовой фазы детально исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии в [13]. Было показано, что графитовая фаза образуется путем наложения турбостатического графита вокруг частиц Fe, которые имеют типичные размеры $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ и впоследствии удаляются химическим путем. После удаления частиц Fe G -фаза представляет собой полые наноразмерные сфероподобные образования. Количество и размер (толщина) таких графитовых структур увеличиваются с повышением T_{carb} от 1000°C , при этом при максимальном значении $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ объем G -фазы достигает $\sim 60\ \text{vol.}\%$, а толщина — нескольких десятков нанометров [13,16]. Сформированная G -фаза сама по себе представляет наноструктуру — „набор“ плоских графитообразных областей (кристаллитов) [16].

Использование катализатора не влияло на макропористую структуру биоуглеродных образцов. Для всех температур карбонизации она оставалась подобной и характеризовалась наличием канальных пор малого ($3\text{--}7\ \mu\text{m}$) и большого ($22\text{--}38\ \mu\text{m}$) диаметров, ориентированных вдоль направления роста дерева. Суммарный объем таких макроскопических пор у образцов составлял $65 \pm 5\%$ [21]. Однако использование Fe-катализатора приводило к появлению мезо- и микропористости и, как следствие, к значительному увеличению площади свободной поверхности S . Характерные параметры этой дополнительной пористости (суммарный объем и средний размер пор, а также величина площади свободной

поверхности S) представлены в таблице по данным исследований методом БЭТ (метод Брюнера–Эммета–Теллера) на основе изотерм адсорбции азота с использованием анализатора Micromeritics ASAP 2420 BET, ранее проведенных на этих образцах в [12,13].

Зависимости удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R от температуры и напряженности магнитного поля H измерялись с помощью стандартных четырехзондовых методик в области температур 4.2–300 К в магнитных полях до 26 кОе. Образцы имели размеры $3 \times 3 \times 20$ мм, при этом длинные стороны были ориентированы вдоль направления роста исходного дерева (вдоль канальных пор). При измерении электросопротивления и гальваномангнитных характеристик электрический ток пропускался вдоль длинной стороны образца.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены температурные зависимости электросопротивления ρ для биоуглеродов систе-

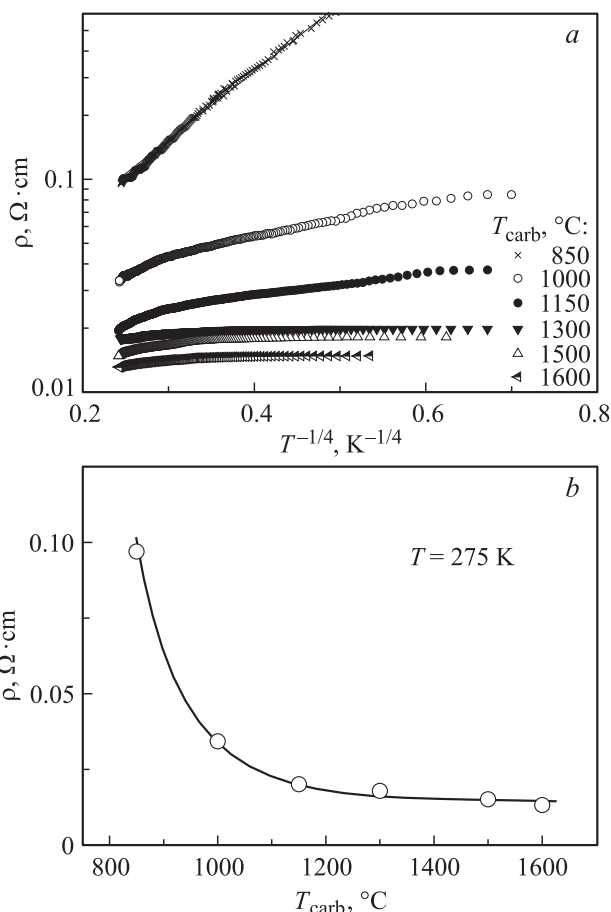


Рис. 1. *a*) Температурные зависимости удельного сопротивления образцов ВЕ-С(Fe), полученных карбонизацией дерева бука в присутствии Fe-содержащего катализатора при различных температурах карбонизации T_{carb} . *b*) Зависимость удельного сопротивления образцов ВЕ-С(Fe) при $T = 275 \text{ K}$ от температуры карбонизации.

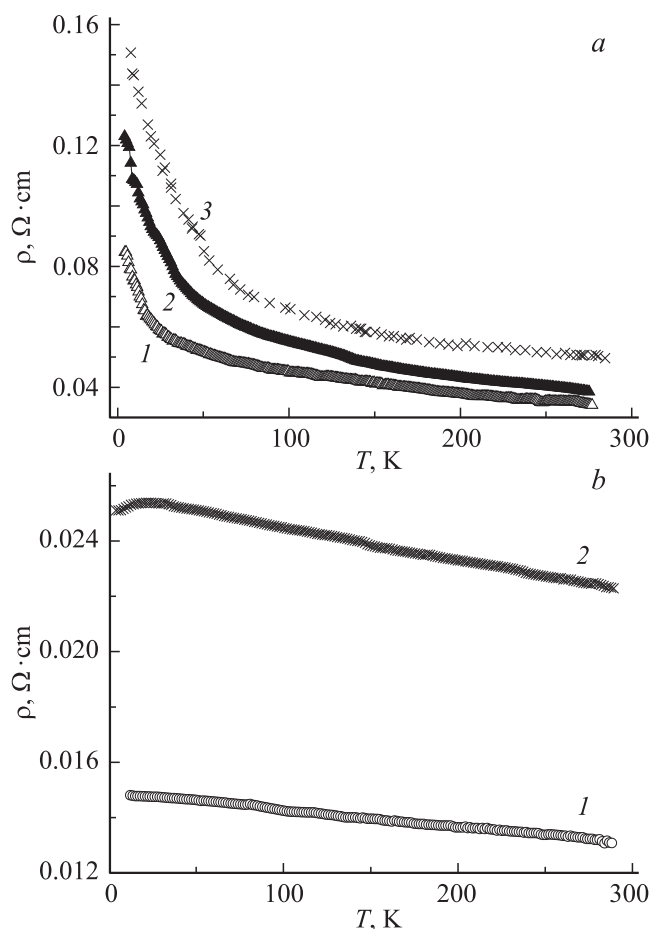


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией дерева бука при $T_{\text{carb}} = 1000$ (*a*) и 1600°C (*b*) в присутствии Fe- (данные настоящей работы) (1) и Ni-содержащего [20] (2) катализатора, а также без катализатора [17] (3).

мы ВЕ-С(Fe), полученных при различных температурах карбонизации, в координатах $\lg \rho - T^{-1/4}$. Все образцы демонстрируют полупроводниковую или слабо полупроводниковую зависимость сопротивления от температуры: величина ρ увеличивается с понижением T . При этом с увеличением T_{carb} удельное сопротивление образцов понижается сначала резко при изменении T_{carb} от 850 до 1000°C , а затем очень плавно (рис. 1, *b*). Подобное поведение демонстрировали образцы ВЕ-С и ВЕ-С(Ni), полученные карбонизацией древесины бука без катализатора [17] и с Ni-содержащим катализатором [20] соответственно. Образец с $T_{\text{carb}} = 850^{\circ}\text{C}$ имеет прыжковый характер проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 1, *a*), повышение T_{carb} приводит к понижению сопротивления и переходу к зонному типу проводимости [16,20]. Таким образом, использование как Fe-катализатора, так и Ni-катализатора [20], приводящее к формированию дополнительной графитовой G-фазы при $T_{\text{carb}} \geq 1000^{\circ}\text{C}$, не изменило характера проводимости биоуглерода, однако привело к понижению удельного электросопротивления, при этом использо-

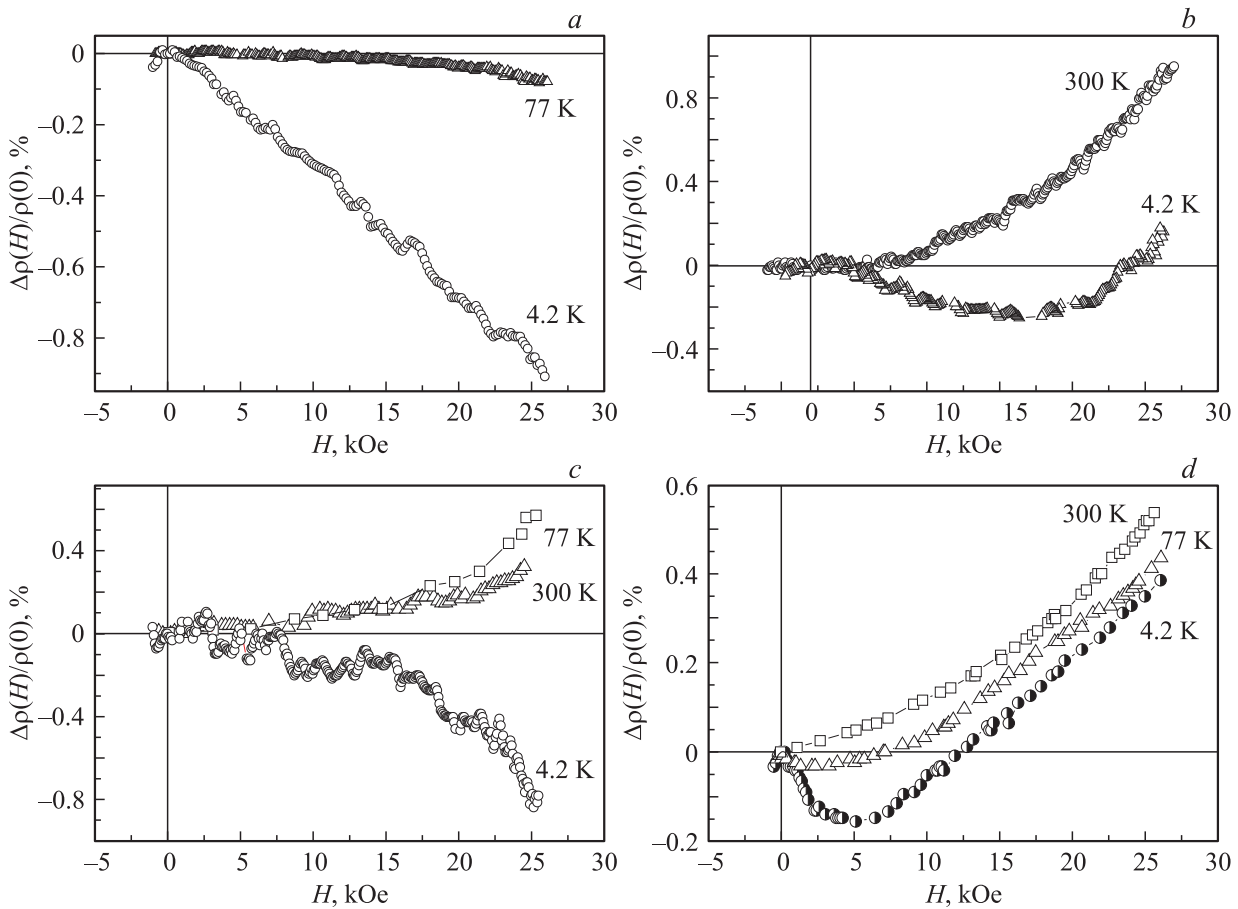


Рис. 3. Магнетосопротивление для частично графитизированных образцов BE-C(Fe) с разной T_{carb} , измеренное при различных температурах. T_{carb} , °C: *a* — 1000, *b* — 1150, *c* — 1500, *d* — 1600.

вание Fe-катализатора оказалось более эффективным (рис. 2). Эффект понижения ρ за счет использования Fe-катализатора значительно больше в случае высокой температуры карбонизации $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$, при которой формируется значительный объем графитовой фазы, чем при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$: удельное электросопротивление при комнатной температуре у образцов BE-C(Fe)-1600 в ~ 1.7 раза ниже, чем у образцов BE-C(Ni)-1600 (рис. 2, *b*).

Информацию об особенностях механизмов проводимости можно получить из исследования гальваномагнитных эффектов — зависимостей магнетосопротивления MR и коэффициента холла R от магнитного поля H .

На рис. 3 приведены зависимости магнетосопротивления системы BE-C(Fe) от магнитного поля. Зависимости электросопротивления от магнитного поля и температуры для всех образцов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ имеют вид, характерный для слабо разупорядоченных металлических структур: сопротивление растет с понижением температуры, а в магнитном поле наблюдается как положительное, так и отрицательное MR $\Delta\rho(H)/\rho(0) = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$. Величина MR невелика и не превышает 1% в магнитном поле $H = 26$ kOe. Теоретической основой для анализа подобного поведения структур является учет квантовых поправок к

проводимости, обусловленных квантовой интерференцией волновых функций носителей заряда [22]. Согласно этой теории, температурная зависимость проводимости

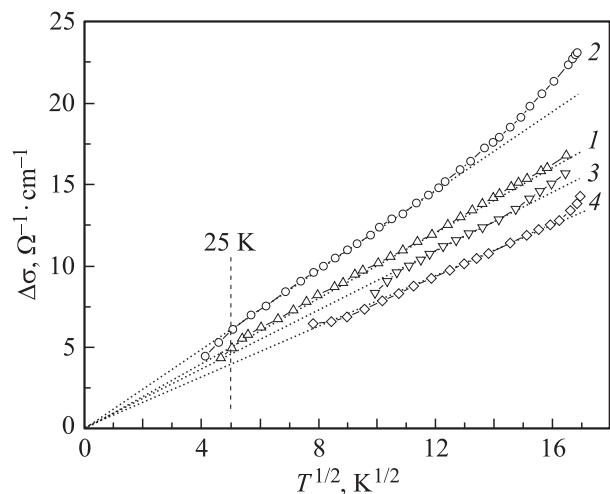


Рис. 4. Зависимость изменения проводимости $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(4.2\text{ K})$ от температуры для образцов BE-C(Fe) с различными температурами карбонизации. T_{carb} , °C: *1* — 1000, *2* — 1150, *3* — 1500, *4* — 1600.

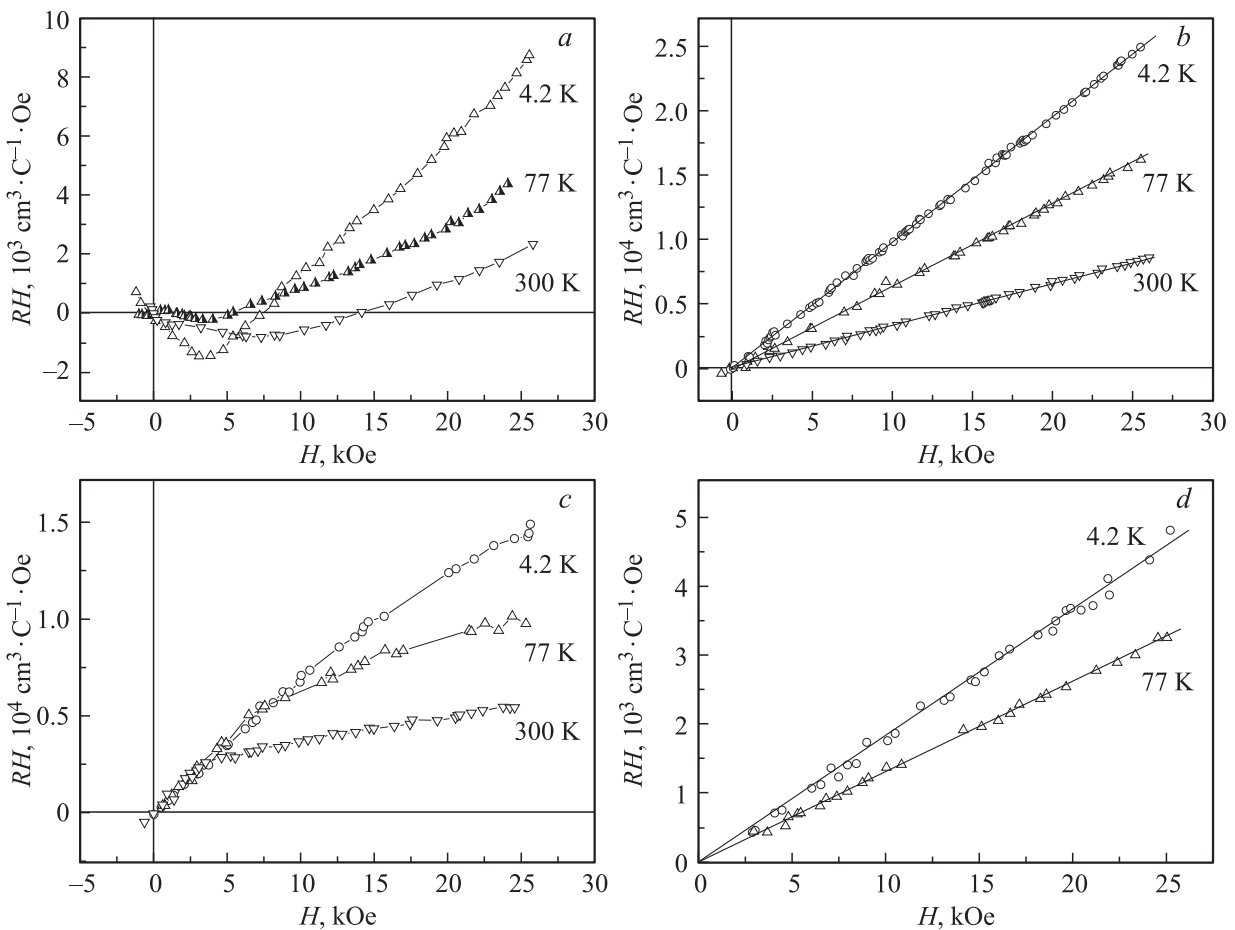


Рис. 5. Зависимости коэффициента Холла R от магнитного поля H в координатах $RH-H$ для образцов с разной T_{carb} , измеренные при различных температурах. $T_{\text{carb}}, ^\circ\text{C}$: a — 1000, b — 1150, c — 1500, d — 1600.

в общем виде описывается следующим выражением:

$$\sigma(T) = \sigma(0) + \Delta\sigma(T) = \sigma(0) + \Delta\sigma_{\text{loc}}(T) + \Delta\sigma_{ee}(T), \quad (1)$$

где $\Delta\sigma_{\text{loc}} \sim \ln T$ — квантовая поправка к проводимости, связанная со сбоем фазы волновой функции на границах двумерных слоев, а $\Delta\sigma_{ee} \sim T^{0.5}$ — квантовая поправка, обусловленная сбоем фазы за счет электрон-электронного взаимодействия, $\sigma(0)$ — полная проводимость, экстраполированная к $T = 0$ К. На рис. 4 приведена зависимость экспериментальной величины $\Delta\sigma(T^{0.5})$ для образцов ВЕ-С(Fe) с разной температурой отжига. Видно, что для всех образцов наблюдаются прямолинейные участки, что свидетельствует об основном вкладе поправки $\Delta\sigma_{ee}(T)$.

На рис. 5 показаны зависимости $RH(H)$ для образцов с различной T_{carb} . Выбор таких координат связан с тем, что величина RH пропорциональна холловскому напряжению и более наглядно, на наш взгляд, отображает особенности его поведения в магнитном поле. Видно, что для разных температур карбонизации величины коэффициента Холла и вид зависимостей $RH(H)$ различаются существенно. Для образца с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ коэффициент Холла меняет знак с ростом магнитно-

го поля. Повышение T_{carb} до 1150°C приводит к отсутствию зависимости R от H . Затем для образца с $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$ в полях ниже 5 кОе коэффициент Холла постоянен для всех исследованных температур (4,2, 77 и 300 К), а выше по полю зависит от температуры и стремится к уменьшению с ростом магнитного поля. И наконец, в образце с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ величина R снова не изменяется с величиной магнитного поля во всем исследованном интервале H (до 26 кОе). Во всех образцах коэффициент Холла в сильных полях растет с понижением температуры измерения. Последнее обстоятельство можно объяснить влиянием квантовых поправок. В этих случаях коэффициент Холла может вести себя аналогично сопротивлению и растет с понижением температуры [23]. Однако смена знака R и немонотонное поведение $RH(H)$, по-видимому, связаны с вкладом разных групп носителей заряда: электронов и дырок. В простейшем случае для двух типов носителей коэффициент Холла имеет вид

$$R = \frac{A(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{e(p\mu_p + n\mu_n)}, \quad (2)$$

где p и n — концентрации дырок и электронов соответственно, μ_p и μ_n — их подвижности, A — константа, e —

заряд электрона. Отсюда видно, что при наличии групп разнополярных носителей заряда влияние магнитного поля на их подвижность может изменять величину коэффициента Холла (вплоть до смены знака).

Известно, что для кристаллического графита характерна проводимость n -типа (при одинаковой концентрации электронов и дырок), однако микро- и нанокристаллические модификации имеют p -тип проводимости. В нашем случае, как показали рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования микроструктуры, при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ происходит начало зарождения графитовой объемной фазы (G -фазы) вокруг частиц катализатора (Fe). В дальнейшем при повышении T_{carb} происходит рост этой фазы, которая достигает своего максимума при наибольшей в данном исследовании температуре карбонизации $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$. Известно, что биоуглероды BE-C, полученные без катализатора при температурах карбонизации из области $T_{\text{carb}} = 800\text{--}2400^\circ\text{C}$, остаются рентгеноаморфными [11,24]. Однако детальный рентгеноструктурный анализ позволил выделить в них зоны когерентного рассеяния — так называемые нанокристаллиты (N -фаза) с размерами от $\sim 12 \text{ \AA}$ (для кристаллитов типа графита) и $\sim 26 \text{ \AA}$ (для кристаллитов типа графена) для $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ до ~ 25 и $\sim 60 \text{ \AA}$ соответственно для $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ [25]. В случае образцов BE-C(Fe) с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ формируется реальная графитовая фаза (G -фаза), объемная доля которой заметно растет начиная с $T_{\text{carb}} \sim 1200^\circ\text{C}$ [16].

Поскольку рост G -фазы происходит на частицах катализатора Fe, находящихся на поверхности пористой структуры, при увеличении T_{carb} имеет место модификация компонентов многофазной (трехфазной: аморфная, N -фаза и G -фаза) системы, вносящих вклад в общую проводимость. Она может определяться их количественным перераспределением, а также изменением топологий проводящих сеток в общей пористо-каркасной структуре, тем более что использование катализаторов переходных металлов приводит к введению дополнительной мезопористости, значительно увеличивающей площадь свободной поверхности (см. таблицу). Зависимости $RH(H)$ показали, что при пограничных температурах начала образования G -фазы ($T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$) возникают условия проявления двухзонного механизма проводимости с разным типом носителей заряда (рис. 5). В дальнейшем при повышении T_{carb} происходит гомогенизация проводящей фазы, вносящей основной вклад в общую проводимость, и при $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ коэффициент Холла соответствует металлическому состоянию с концентрацией носителей при 77 К (в однозонной модели) $p \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и подвижностью $\mu \sim 3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Сравним образцы BE-C(Fe) и BE-C(Ni) при $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$: для BE-C(Ni) [20] были получены сравнимые значения концентрации носителей заряда, однако величина подвижности у них значительно (в несколько раз) превышала таковую для образцов BE-C(Fe)-1600. Это согласуется с данными микроструктурных исследований, в соответствии с которыми

графитовая фаза в образцах BE-C(Ni)-1600 формируется в виде объемных глобул графита, достигающих больших размеров ($1\text{--}3 \mu\text{m}$) [19], в то время как в образцах BE-C(Fe)-1600 графитовая фаза формируется в виде полых сфероподобных включений с толщиной стенок, не превышающей 200 nm [13]. Более низкое удельное сопротивление образцов BE-C(Fe)-1600, чем BE-C(Ni)-1600, возможно, связано с тем, что объемная доля графитовой фазы в BE-C(Ni)-1600 по оценкам работы [15] составляет только $\sim 35\%$, что значительно ниже таковой ($\sim 60\%$) для BE-C(Fe)-1600 [16].

При наличии квантовых эффектов поправка к проводимости, обусловленная слабой локализацией ($\Delta\sigma_{\text{loc}}$ в (1)), дает отрицательный знак MR, а поправке из-за электрон-электронного взаимодействия $\Delta\sigma_{ee}$ соответствует положительное MR. Из зависимостей магнетосопротивления от магнитного поля (рис. 3) в случае системы BE-C(Fe) видно, что при $T = 4.2 \text{ K}$ во всех образцах наблюдается отрицательное MR, которое с повышением температуры переходит к положительным величинам, что также подтверждает сложную структуру проводящих фаз, особенно у „пограничного“ биоуглерода с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. В то же время, поскольку вклады носителей разных знаков в проводимость суммируются ($\sigma = e(p\mu_p + n\mu_n)$), разница абсолютных значений магнетосопротивления для образцов с разными T_{carb} не так велика, как у коэффициентов Холла. Достаточно сложная картина изменения магнетосопротивления с изменением T_{carb} кардинально отличается от поведения магнетосопротивления в системе BE-C(Ni), где MR при 77 К было отрицательным во всем исследованном интервале магнитных полей, а его зависимость от магнитного поля носила практически универсальный характер для всех образцов с различными температурами карбонизации из интервала $T_{\text{carb}} = 1000\text{--}1600^\circ\text{C}$ [20].

4. Заключение

В широкой области температур ($4.2\text{--}300 \text{ K}$) в магнитных полях до 26 kOe впервые проведено исследование влияния частичной графитизации на электро-транспортные свойства биоморфных углеродов, полученных карбонизацией древесины бука при температурах $850\text{--}1600^\circ\text{C}$ в присутствии железосодержащего катализатора. Использование Fe-катализатора при $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ приводит к формированию объемной графитовой фазы в виде наноразмерных сферообразных полых включений, состоящих в свою очередь из нанокристаллитов меньших размеров, при этом суммарный объем графитовой фазы и размер нанокристаллитов растут с увеличением T_{carb} [13,16].

Оказалось, что механизмы проводимости у BE-C(Fe) и исследованной ранее системы BE-C(Ni) [20] подобны. Для образцов с $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$ характерна прыжковая проводимость, а для образцов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ — металлическая проводимость сильно разупорядоченных систем. Однако величина электропроводности у системы BE-C(Fe) выше, чем у образцов BE-C(Ni):

для максимального значения $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ электропроводность образцов ВЕ-С(Fe) почти вдвое меньше, чем у ВЕ-С(Ni). Получены данные по концентрации и подвижности носителей заряда: для образца ВЕ-С(Fe) с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ $p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и подвижность $\mu \sim 3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Поскольку концентрации носителей для образцов ВЕ-С(Fe) и ВЕ-С(Ni) [20] с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ сравнимы, а подвижность образцов ВЕ-С(Fe) значительно ниже, более высокая проводимость образцов ВЕ-С(Fe) наиболее вероятно связана с большей объемной долей у них графитовой фазы.

Показано, что по типу проводимости и особенностям магнетосопротивления частично графитизированные углероды ВЕ-С(Fe) с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ относятся к сильно разупорядоченным металлическим системам, проводимость которых может быть описана с учетом вклада квантовых поправок. Установлено, что для образцов ВЕ-С(Fe) с $T_{\text{carb}} = 1000\text{--}1600^\circ\text{C}$ поправка к температурной зависимости проводимости обусловлена в основном электрон-электронным взаимодействием. Исследования постоянной Холла показали, что для образцов ВЕ-С(Fe) с $1000 \leq T_{\text{carb}} < 1600^\circ\text{C}$ характерно немонотонное поведение $RH(H)$ в ряде случаев со сменой знака R , что наиболее вероятно связано с вкладом разных групп носителей заряда: электронов и дырок. В образцах ВЕ-С(Fe) с $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ коэффициент Холла соответствует металлическому состоянию, что объясняется гомогенизацией проводящей среды в результате формирования значительного объема ($\sim 60 \text{ vol.}\%$) графитовой фазы.

Список литературы

- [1] L.L. Zhang, X.S. Zhao. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
- [2] E. Frackowiak, F. Beguin. *Carbon* **39**, 937 (2001).
- [3] P. Simon, Yu. Gogotsi. *Nature Mater.* **7**, 845 (2008).
- [4] A. Burke. *J. Power Sources* **91**, 37 (2000).
- [5] S.L. Candelaria, Y.Y. Shao, W. Zhou, X.L. Li, J. Xiao, J.G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J.H. Li, G.Z. Cao. *Nano Energy* **1**, 195 (2012).
- [6] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. *J. Power Sources* **157**, 11 (2006).
- [7] M.V. Lebedeva, P.M. Yeletsky, A.B. Ayupov, A.N. Kuznetsov, V.A. Yakovlev, V.N. Parmon. *Mater. Ren. Sustain. Energy* **4**, 20 (2015).
- [8] P. Greil. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 105 (2001).
- [9] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano Lopez, J. Martinez-Fernandez. *Mater. Sci. Eng. A* **428**, 225 (2006).
- [10] C. Zollfrank, H. Siber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).
- [11] K.E. Pappacena, S.P. Gentry, T.E. Wilkes, M.T. Johnson, S. Xie, A. Davis, K.T. Faber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 3069 (2009).
- [12] A. Gutierrez-Pardo. Tesisdoctoral. Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain. ES41080.
- [13] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, R. Cabezas-Rodriguez, J. Martinez-Fernandez. *J. Power Sources* **278**, 18 (2015).
- [14] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber. *Composites A* **53**, 182 (2013).
- [15] Т.С. Орлова, Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **58**, 200 (2016).
- [16] J. Ramirez-Rico, A. Gutierrez-Pardo, J. Martinez-Fernandez, V.V. Popov, T.S. Orlova. *Mater. Design* **99**, 528 (2016).
- [17] В.В. Попов, Т.С. Орлова, Е. Enrique Magarino, М.А. Bautista, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **53**, 259 (2011).
- [18] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **51**, 2118 (2009).
- [19] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *J. Mater. Sci.* **49**, 7688 (2014).
- [20] В.В. Попов, Т.С. Орлова, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **57**, 1703 (2015).
- [21] M.T. Johnson, K.T. Faber. *J. Mater. Res.* **26**, 18 (2011).
- [22] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физматлит, М. (2003). 174 с.
- [23] Г.М. Миньков, А.И. Пономарев, А.А. Шерстобитов, С.Г. Новокшионов, А.А. Иванов. *ФТТ* **47**, 1894 (2005).
- [24] Н.Ф. Картенко, Т.С. Орлова, Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов. *ФТТ* **56**, 2269 (2014).
- [25] 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).