

Прочность и микропластичность биоуглеродов, полученных карбонизацией в присутствии катализатора

© В.В. Шпейзман¹, Т.С. Орлова^{1,2}, Б.И. Смирнов¹, 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 Dpto Fisica de la Materia Condensada—ICMSE Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru, orlova.t@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2015 г.)

Исследована микродеформация в условиях одноосного сжатия биоуглерода на основе бука, частично графитизированного в результате применения Ni- или Fe-содержащего катализатора в процессе карбонизации. Получены значения прочности и предельной деформации до разрушения при разных температурах карбонизации образцов в отсутствие или в присутствии катализатора. С использованием прецизионной интерферометрической методики показано, что деформация образцов биоуглерода при одноосном нагружении осуществляется скачками (величины и скорости деформации) с осевыми перемещениями в нанометровом и микрометровом диапазонах. Под влиянием катализатора происходит уменьшение размеров нанометровых скачков и числа микрометровых скачков. Для микрометровых скачков рассчитаны среднеквадратичные отклонения скорости деформации на ступеньках нагрузки от плавной усредненной зависимости скорости деформации от ее величины. Аналогичная характеристика для нанометровых скачков определена по искажению формы биений на первичной кривой интерференции. Показано, что изменение среднеквадратичных отклонений скорости деформации с температурой карбонизации близко к подобной зависимости предельной деформации перед разрушением.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-03-00496-а), программы Президиума РАН (П-20) и Junta de Andalucia, Spain (грант P09-TEP-5152).

1. Введение

В последние годы суперконденсаторы привлекают большое внимание исследователей и широко используются в силовой электронике и гибридных электромобилях [1,2]. Преимуществами суперконденсаторов как источников энергии по сравнению с аккумуляторами являются значительно меньшее время зарядки, а также на порядки большее количество возможных циклов заряда-разряда. Основное отличие суперконденсаторов от аккумуляторов состоит в том, что накопление и отдача электрической энергии происходят не в результате электрохимических реакций, а за счет двойного электрического слоя, формирующегося на развитой поверхности электродов конденсатора. Поэтому первостепенной задачей в их создании становится выбор материалов электродов. Одним из перспективных материалов для электродов суперконденсаторов являются биоуглеродные монолитные материалы, получаемые путем пиролиза дерева различных пород, обладающие многоуровневой взаимосвязанной системой пор с достаточно жестким и протяженным каркасом. Биоуглеродные материалы электрохимически устойчивы, обладают большой площадью поверхности, высокими характеристиками электропроводности и удельной емкости [3,4]. Проведенные

рентгеноструктурные исследования биоуглеродов, полученных карбонизацией различных пород дерева (эвкалипта, сапеле, сосны, бука) [5,6], показали, что после карбонизации при температурах $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ материалы обладают сложной микроструктурой, состоящей из аморфного углерода и нанокристаллитов двух типов: трехмерных графитовых и двумерных (типа графена) осколков, формирующих нанокристаллическую фазу. Количество нанокристаллической фазы увеличивается с ростом температуры карбонизации. Для получения упорядоченных структур графита используются различные катализаторы, содержащие переходные металлы (Ni, Fe, Co, Cu) [7–9]. В [8] было показано, что полученные при пиролизе с катализатором частично графитизированные биоуглеродные образцы имеют более высокую теплопроводность, чем аналогичные образцы с аморфной матрицей. Они имеют также существенно большую удельную поверхность пор нанометрового размера и более высокую удельную емкость [9].

Настоящая работа продолжает серию исследований связи структуры и механических свойств биоуглеродов с разной температурой карбонизации [10–12], в которых с использованием прецизионной интерферометрической методики измерена скорость деформации в условиях одноосного сжатия при ступенчатом нагружении, опре-

делены прочность и характеристики малых скачков деформации на участках с постоянными напряжениями (ползучести). Объектами исследований были как пористые биоуглероды [11,12], так и материалы с каналами, заполненными алюминиевым сплавом [10]. Пиролизу подвергались образцы, вырезанные из бука и сапеле [10], для получения частично графитизированной структуры использовали Ni-содержащий катализатор [12]. Было показано, что прочность зависит от содержания в биоуглероде нанокристаллической фазы и ее изменение с T_{carb} коррелирует с изменением модуля упругости [11]. Разрушение образцов при сжатии было хрупким (по плоскостям, параллельным приложенной силе), однако с помощью интерферометрической методики даже на базе неупругой деформации не более 1% удалось наблюдать малые скачки деформации и описать закономерности изменения их характеристик с T_{carb} . Были определены размеры скачков деформации на микро- и нанометровом уровнях и их изменение в зависимости от структуры материала и времени нагружения. Для микро- и нанометровых скачков рассчитаны среднеквадратичные отклонения разницы между измеренной в эксперименте скоростью деформации на ступеньках нагрузки и ее значением на плавной усредненной кривой и показана корреляция ошибки с величиной деформации перед разрушением.

В настоящей работе исследовано влияние каталитической карбонизации при различных температурах на прочность и характеристики микропластической деформации пористых биоуглеродов, различающихся соотношением структурных составляющих: нанокристаллической фазы (двумерной и трехмерной конфигурации), аморфного углерода и кристаллического графита.

2. Образцы и экспериментальная методика

Исследовались образцы биоуглерода, полученного карбонизацией дерева бука при различных значениях температуры T_{carb} в области 850–1600°C в отсутствие и в присутствии Ni- или Fe-содержащего катализатора. В качестве исходного материала были выбраны куски дерева размером 75 × 15 × 15 mm, предварительно высушенные в печи для удаления из пор остаточной влаги, чтобы предотвратить возникновение трещин в процессе последующего пиролиза. В качестве катализатора использовался 4M раствор нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) или 3M раствор хлорного железа ($FeCl_3$) в изопропанол, в который помещались образцы для заполнения пор раствором. Чтобы обеспечить полное заполнение раствором всего пространства пор, воздух из пор предварительно откачивался. Образцы выдерживались в растворе некоторое время, затем в течение 24 h высушивались на воздухе при комнатной температуре с последующей дополнительной сушкой

при 80°C до момента полного высыхания, который контролировался по изменению их веса. Процесс пиролиза осуществлялся в потоке инертного газа (азота чистоты 99.999%). Нагрев проводился со скоростью 1°C/min до 500°C, затем со скоростью 5°C/min до температуры T_{carb} (850, 1000, 1150, 1300, 1400, 1500 и 1600°C), при которой образец выдерживался в течение 30 min и затем охлаждался со скоростью 5°C/min. Затем частицы Ni- или Fe-катализатора удалялись путем промывания образцов в концентрированной кислоте HCl (37%) в течение 2 h с последующим промыванием в деионизированной воде с нейтральным pH и сушкой в печи. Данный метод получения графитизированных биоуглеродов подробно описан в [8]. Далее представлены результаты для графитизированных образцов после устранения из них остаточного Ni или Fe. Для сравнения изготавливались образцы при тех же параметрах термической обработки в отсутствие катализатора.

Образцы в форме параллелепипеда размером 3 × 3 × 6 mm, ориентированные длинной стороной параллельно волокнам в исходной структуре дерева, т.е. направлению пор или пустых каналов в структуре монолитного биоуглеродного образца, подвергались одноосному сжатию. Использовалось ступенчатое нагружение со следующими параметрами: высота ступеньки напряжения $\Delta\sigma = 1.4 \pm 0.1$ МПа; продолжительность действия постоянных напряжений $\Delta t \sim 300$ s; скорость и величина деформации измерялись с помощью лазерного интерферометра на частоте записи биений на интерферограмме 100 Hz [13]. Ступенчатые кривые напряжение–деформация ($\sigma - \varepsilon$) и деформация–время ($\varepsilon - t$) аппроксимировались плавными кривыми, по которым определялись разрушающее напряжение σ_f и деформация в момент разрушения: упругая (ε_{elast}), неупругая ($\varepsilon_{inelast}$) и полная (ε_{total}). Прецизионное измерение скорости деформации с помощью интерференционной методики позволило определить не только величину прочности и предельной деформации, но и характеристики скачков скорости и величины деформации на микро- и нанометровом уровнях.

Полученные результаты сравнивались с приведенными в [11] для аналогичных образцов, карбонизация которых производилась без катализатора. В [13–15] подробно описана методика измерения скорости и величины деформации с помощью лазерного интерферометра, а в [11] рассмотрены способы обработки экспериментальных интерферограмм при ступенчатом нагружении, по которым были рассчитаны кривые деформации и характеристики скачков ее величины и скорости.

3. Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости прочности при одноосном сжатии σ_f образцов биоуглерода от температуры карбонизации, проведенной без катализатора и с Ni- или Fe-содержащим катализатором. Видно, что

катализатор существенно изменяет ход этой зависимости. Если для образцов, полученных без катализатора, зависимость $\sigma_f(T_{\text{carb}})$ близка к монотонно возрастающей кривой (можно отметить лишь некоторую тенденцию к уменьшению прочности при $T_{\text{carb}} \sim 1200^\circ\text{C}$), то для образцов с Fe-содержащим катализатором уменьшение прочности вблизи 1300°C уже более заметно, а для образцов с Ni-катализатором наблюдается глубокий провал зависимости $\sigma_f(T_{\text{carb}})$ в области температур карбонизации $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$. При $T_{\text{carb}} < 1100^\circ\text{C}$ карбонизация с Ni-катализатором упрочняет материал, при $1300 < T_{\text{carb}} < 1500^\circ\text{C}$ значительно уменьшает прочность, и только при $T_{\text{carb}} = 1600^\circ\text{C}$ наблюдается сближение прочности биоуглеродных образцов, полученных с катализатором и без него. Для образцов с Fe-катализатором существенное отличие от карбонизированных без катализатора образцов обнаружено только при T_{carb} , равной 850 и 1300°C , для остальных T_{carb} разница в прочности невелика. Характерно, что примерно в той же области, где обнаружено уменьшение прочности, происходит уменьшение деформации в момент разрушения — как полной $\varepsilon_{\text{total}}$, так и неупругой $\varepsilon_{\text{inelast}}$, причем для последней эффект выражен значительно сильнее (рис. 2, *a*, *b*). Неупругая деформация для образцов при $T_{\text{carb}} = 1400^\circ\text{C}$ с Ni-катализатором становится близкой к нулю, т.е. происходит еще большее „охрупчивание“ изначально хрупких образцов. Влияние катализатора на зависимости деформации в момент разрушения от T_{carb} такое же, как и на прочность: при низких T_{carb} деформация выше у образцов с катализатором, затем наблюдается обратное соотношение деформаций, и при $T_{\text{carb}} = 1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ наблюдается сближение деформаций в момент разрушения для биоуглеродных образцов, полученных с катализатором и без него.

Сравнение поведения прочности и модуля упругости (результаты определения модуля упругости взяты

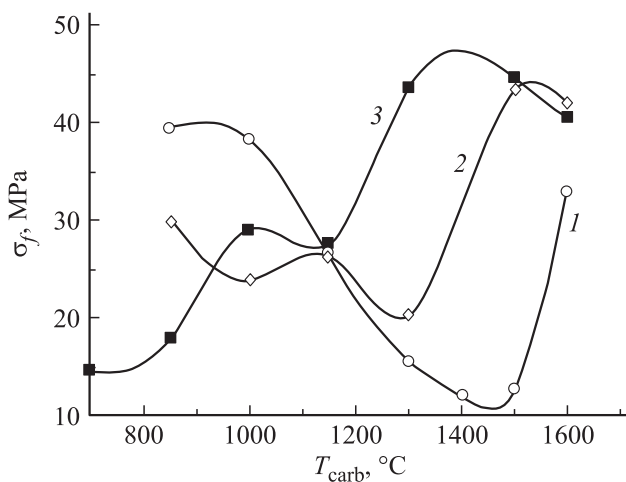


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии образцов биоуглерода от температуры карбонизации. Карбонизация с Ni- (1) и Fe-содержащим катализатором (2) и без катализатора (3).

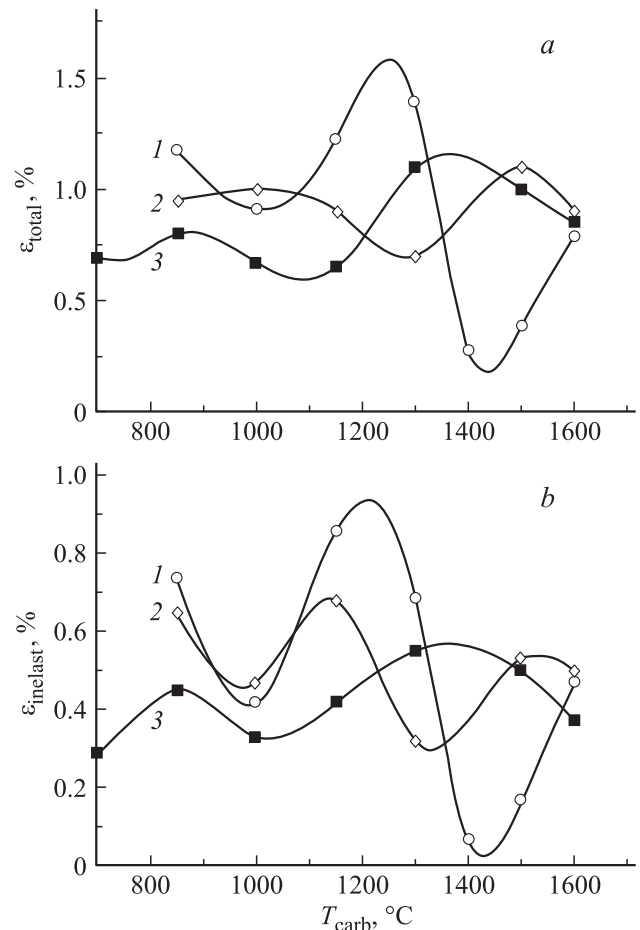


Рис. 2. Зависимость полной (*a*) и неупругой (*b*) деформации к моменту разрушения при сжатии образцов биоуглерода от температуры карбонизации. Карбонизация с Ni- (1) и Fe-содержащим (2) катализатором и без катализатора (3).

из работ [16,17]) показывает, что зависимость модуля упругости от температуры карбонизации для образцов, карбонизация которых проходила с катализатором (Ni), также имеет провал, причем в той же области температур, что и для зависимостей $\sigma(T_{\text{carb}})$ (рис. 3). Рост модуля упругости и прочности при увеличении температуры карбонизации без катализатора связывался в [11,16,17] со структурой материала, которая представляет собой комбинацию аморфной и нанокристаллической фаз, причем доля последней возрастает с ростом температуры карбонизации. Как показано в [17,18], катализаторы на основе переходных металлов способствуют формированию кристаллической графитовой фазы, что может подавлять образование нанокристаллической фазы. Таким образом, в результате карбонизации с катализатором в структуре появляется новая фаза — объемный кристаллический графит. Увеличение доли объемной графитовой фазы приводит к задержке в развитии нанокристаллической фазы и, как следствие, к уменьшению модуля упругости и возрастанию величины упругих деформаций на уровне

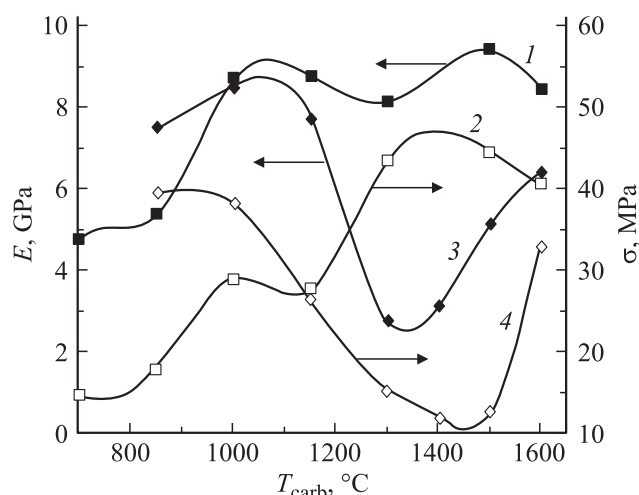


Рис. 3. Зависимости модуля упругости [16,17] (1,3) и прочности (2, 4) биоуглерода от температуры карбонизации. Карбонизация без катализатора (1, 2) и с Ni-содержащим катализатором (3, 4).

$\varepsilon \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ [17]. При механическом нагружении (сжатии) при уровне деформации биоуглеродных образцов $\varepsilon \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ конкуренция разных одновременно идущих процессов изменения структуры может задержать развитие неупругой деформации. Поскольку величина хрупкой прочности очень чувствительна к локальной деформации, которая позволяет релаксировать высоким внутренним напряжениям, прочность падает. Очевидно, наблюдаемое уменьшение и прочности, и модуля упругости в рассматриваемых образцах существенно только для узкой области температур карбонизации. При дальнейшем повышении T_{carb} преобладающим становится влияние как на модуль упругости, так и на прочность увеличения концентрации объемной кристаллической фазы. Следовательно, при карбонизации древесного биоуглерода с катализатором избежать падения прочности можно как при низких, так и при высоких T_{carb} . На примере карбонизации биоуглерода на основе бука в присутствии Ni- или Fe-содержащего катализатора этот результат демонстрирует рис. 1. Возможно, упрочнение при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ связано с влиянием зарождающейся графитовой фазы, например мелких глобул кристаллического графита или сфер, состоящих из графеновых слоев, которые были обнаружены при рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследованиях образцов, полученных с Ni-катализатором [18]. Что касается некоторого различия в характеристиках прочности и деформации образцов, полученных карбонизацией с участием Ni- и Fe-содержащего катализатора, то здесь могли проявиться особенности пористой структуры биоуглерода. Так, в [9,19] приведены результаты определения удельной поверхности нанопор для исследованных нами углеродных материалов по методу БЭТ (метод Брюнера–Эммета–Теллера

(Brunauer–Emmett–Teller)) [20] на основе изотерм адсорбции азота с использованием анализатора Micromeritics ASAP 2420 (см. таблицу). Небольшие кусочки биоуглерода помещались в стеклянную колбу для дегазации при 400°C в течение 10 h, затем переносились в сосуд Дьюара, после этого проводилось измерение адсорбированного и десорбированного количества азота в материале при -196°C в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0-1$ (P_0 — давление насыщенных паров азота над гладкой поверхностью). Как следует из таблицы, использование катализаторов при карбонизации в десятки раз увеличивает поверхность пор, причем Fe-содержащий катализатор примерно втрое эффективнее Ni-катализатора. Для Ni- и Fe-катализаторов различаются также размеры и объем пор (см. таблицу). Можно предположить, что нанопоры обрамляют поверхность образующих сквозную сетку крупных пор, что делает их поверхность доступной для измерения методом БЭТ. Поскольку звенья сетки пор неизбежно должны выходить на внешнюю поверхность, ее структура оказывает влияние на величину хрупкой прочности и предельной деформации.

Полученная в работе зависимость деформации от температуры карбонизации существенно отличается от ее оценки по амплитудной зависимости модуля упругости. Это относится к образцам, карбонизированным как с катализатором, так и без катализатора. Например, в [17] максимальная деформация, рассчитанная по дефекту модуля для образцов с Ni-катализатором, обнаружена при $T_{\text{carb}} = 1300-1400^\circ\text{C}$, а по нашим данным для образцов с $T_{\text{carb}} = 1400^\circ\text{C}$ деформация в момент разрушения минимальна. Это отвечает представлениям о том, что на разных уровнях закономерности деформации могут различаться. Как известно, влияние деформации на разрушение может быть как негативным (деформация создает высокие локальные напряжения и тем самым

Характеристики нанопористости биоуглерода на основе бука, определенные по методу БЭТ, в зависимости от условий карбонизации [9,19]

$T_{\text{carb}}, ^\circ\text{C}$	Без катализатора	Тип катализатора	
		Ni	Fe
Площадь поверхности пор, m^2/g			
1000	2.1	121.9	370
1300	1.6	72.6	217
1600	1.5	53.7	167
Средний размер поры, nm			
1000	—	6.3	2.6
1300	—	6.8	3.6
1600	—	7.5	3.6
Объем пор, cm^3/g			
1000	—	0.19	0.24
1300	—	0.12	0.21
1600	—	0.10	0.15

способствует разрушению), так и позитивным (деформация приводит к релаксации, т.е. снижению локальных напряжений и замедлению разрушения). В этом смысле совсем малые деформации ($\varepsilon \sim 10^{-8}$ – 10^{-7} , что соответствует $\Delta l \sim 10^{-1}$ nm), оценка которых производилась по дефекту модуля, приводят к росту локальных напряжений, которые для образцов с $T_{\text{carb}} = 1300$ – 1400°C и Ni-содержащим катализатором в отличие от образцов с другой T_{carb} не релаксируют на последующих стадиях деформации и приводят к раннему разрушению.

Измерения скачков величины и скорости деформации производились в режиме кратковременной ползучести на различных ступеньках нагружения при $\sigma = \text{const}$ [11]. В ранее проведенных исследованиях было показано, что деформация твердых тел всегда осуществляется разномасштабными скачками, размеры которых коррелируют с величиной элементов структуры, определяющих деформацию на данном масштабном уровне [13–15]. В хрупких телах доступной для анализа с помощью интерферометрической методики является одноосная микродеформация нано- и микрометрового диапазонов.

В экспериментах измерялась абсолютная величина скачков L в микрометровом диапазоне по зависимости скорости от величины деформации, которые были определены по частоте и числу биений на интерферограмме соответственно, и в нанометровом диапазоне по искажению формы биений. Измерялись также среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений скорости деформации от плавной кривой ее изменения на различных ступеньках нагрузки $S_{\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}}$ для микрометровых скачков и то же для точек биений на интерферограммах скорости деформации $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ в случае нанометровых скачков. Как и для образцов биоуглерода, карбонизированного без катализатора [11], было показано, что характеристики скачков в образцах, карбонизированных с Ni- или Fe-катализатором, слабо зависят от скорости деформации,¹ которая изменялась как со временем при выдержке на ступеньке („затухающая ползучесть“), так и при переходе от одной ступеньки напряжений к другой. Поэтому указанными средними характеристиками можно описать скачки и связанную с ними структуру материала в зависимости от T_{carb} .

Измерение величины нанометровых скачков деформации позволило обнаружить два их уровня: 4–7 nm и 100–150 nm. Скачки промежуточных размеров наблюдаются крайне редко. На рис. 4 приведены примеры скачков с L , равными ~ 4 и ~ 130 nm, для образцов, карбонизированных с Ni-катализатором при 1600°C и с Fe-катализатором при 1150°C соответственно. Размеры нанометровых скачков меньше, чем для образцов, карбонизированных без катализатора, где эти размеры были 8–10 и 150–200 nm [11]. Зависимости среднеквадратичного отклонения скорости деформации от температуры карбонизации для нанометровых скачков $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}(T_{\text{carb}})$ в

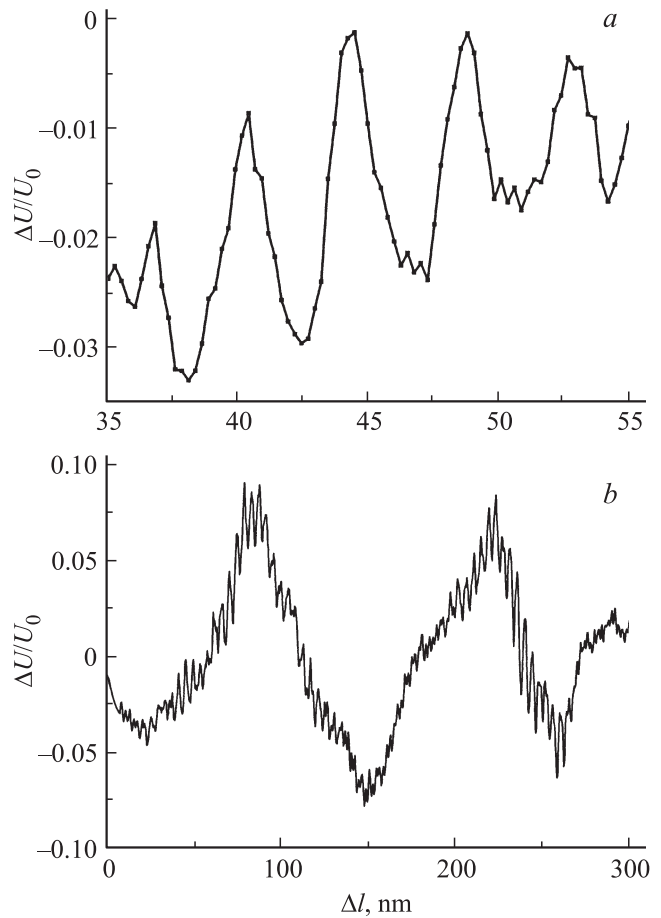


Рис. 4. Примеры нанометровых скачков деформации в диапазонах единиц и более 100 nm: карбонизация с Ni-катализатором при 1600°C (a) и с Fe-катализатором при 1150°C (b).

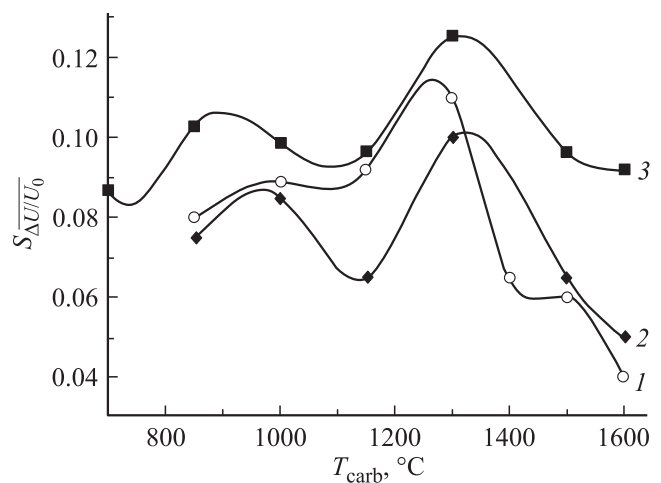


Рис. 5. Зависимость среднеквадратичного отклонения скорости деформации для нанометровых скачков $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ образцов биоуглерода от температуры карбонизации. Карбонизация с Ni- (1) и Fe-содержащим (2) катализатором и без катализатора (3).

¹ Исключение составляют лишь области непосредственно перед разрушением образца, когда $S_{\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}}$ резко возрастает [11].

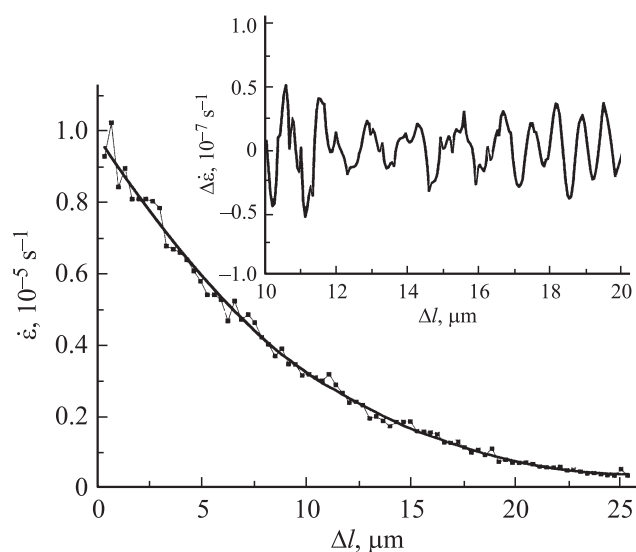


Рис. 6. Зависимость скорости ползучести (экспериментальные точки и сглаженная кривая) от деформации (перемещения Δl) для ступеньки нагрузки с $\sigma = 30.9$ МПа. Карбонизация с Fe-содержащим катализатором. $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$. На вставке показан участок зависимости со скачками $L \sim 1.2 \mu\text{m}$.

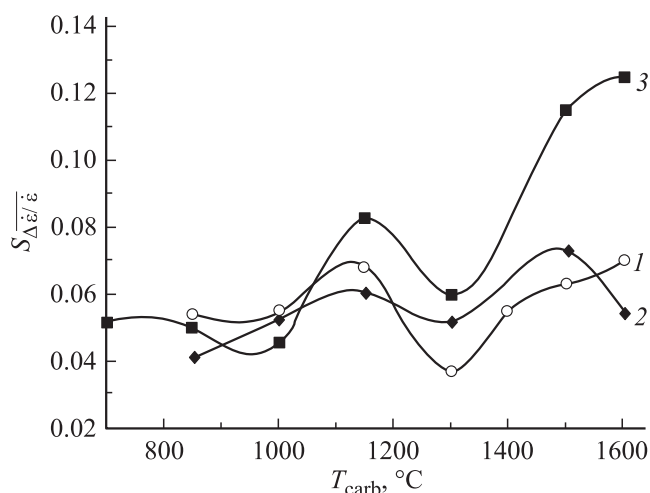


Рис. 7. Зависимость среднеквадратичного отклонения скорости деформации для микрометровых скачков $S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}$ образцов биоуглерода от температуры карбонизации. Карбонизация с Ni- (1) и Fe-содержащим (2) катализатором и без катализатора (3).

случае образцов биоуглерода с разным способом карбонизации близки (рис. 5). Их ход практически повторяет ход зависимостей полной и неупругой деформации к моменту разрушения (ср. рис. 2 и 5), что позволяет предположить участие структурных образований с указанными размерами скачков скорости в процессе деформации биоуглерода.

Измерения скачков деформации на микрометровом уровне показали, что влияние катализатора слегка уменьшило число, но не изменило величину микромет-

ровых скачков ($1-3 \mu\text{m}$ для образцов, полученных с катализаторами при карбонизации и без них). На рис. 6 приведена зависимость скорости деформации от ее величины на одной из ступенек нагрузки для образца с $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$, карбонизированного с Fe-содержащим катализатором; на вставке в более крупном масштабе показан участок кривой со скачками величиной $L \sim 1.2 \mu\text{m}$. Так же как и для нанометровых скачков, вид зависимостей среднеквадратичного отклонения скорости деформации от температуры карбонизации $S_{\Delta\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}}(T_{\text{carb}})$ для микрометровых скачков для образцов биоуглерода слабо изменяется при использовании катализаторов (рис. 7). Уменьшение числа микрометровых скачков для образцов, полученных с использованием катализатора, можно связать с меньшим размером нанометровых скачков деформации, которые образуют микрометровые скачки.

Из приведенных данных следует, что влияние катализатора распространяется на величину нанометровых образований и не распространяется на их микрометровые объединения, участвующие в деформации. Согласно представлениям о связи величины скачков деформации с размерами структурных элементов, контролирующих процесс деформации [13–15], можно высказать следующие предположения о характере неупругой деформации в рассматриваемых биоуглеродных материалах. Поскольку общим элементом структуры и наиболее вероятным носителем микродеформации для биоуглерода, карбонизированного с катализатором и без него, является пористая аморфная фаза, можно полагать, что микрометровые скачки деформации определяются ее пористой структурой микрометрового масштаба, не зависящей от действия катализатора. На количественные характеристики деформации, такие как величина нанометровых скачков и число состоящих из них микрометровых скачков, возможно, влияют границы раздела: поверхности пор и границы аморфной фазы и объемного кристаллического графита, вблизи которых происходит зарождение локализованной деформации.

4. Заключение

Получены значения прочности и предельной деформации при одноосном сжатии древесных биоуглеродов на основе бука в зависимости от температуры карбонизации и присутствия Ni- или Fe-содержащего катализатора. Все образцы разрушались хрупко при напряжениях не более 45 МПа и деформациях менее 1.5%, включая неупругую деформацию, величина которой не превышала 0.9%. Для образцов, карбонизация которых проводилась с Ni- или Fe-содержащим катализатором, обнаружены области температур карбонизации с крайне низкими значениями прочности и деформации в момент разрушения. Прецизионный анализ деформации с помощью интерференционной методики позволил установить, что деформация осуществляется скачками,

размеры которых для образцов, карбонизация которых производилась с катализатором, составляют 4–7 и 100–150 nm для нанометровой области и 1–3 μm для микрометровой области. Сравнение с аналогичными данными для образцов, полученных без катализатора, показало, что каталитическая карбонизация уменьшает размеры нанометровых скачков и не изменяет размеры микрометровых скачков. Рассчитана величина среднеквадратичного отклонения $S_{\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}}$ скорости деформации для скачков в микрометровом диапазоне, а также среднеквадратичное отклонение $S_{\frac{\Delta U}{U_0}}$ для скачков в нанометровом диапазоне. Показано, что в отличие от поведения пластичных материалов эти интегральные характеристики скачков деформации в биоуглероде не зависят от ее скорости и коррелируют с величиной предельной деформации в момент разрушения образца. Таким образом, величина среднеквадратичной ошибки скорости наряду с периодом повторяемости однотипных скачков (размерами скачков) на зависимости скорости деформации от перемещения может служить характеристикой скачкообразной деформации материала на различных ее уровнях.

Полученные закономерности связываются со структурой материала, которая представляет собой комбинацию аморфной и нанокристаллической фаз, причем доля последней возрастает с ростом температуры карбонизации. При каталитической карбонизации происходит частичная графитизация аморфного углерода. Важным элементом структуры является пористость, особенно нанопористость, которая существенно возрастает при использовании катализатора и зависит от его природы.

Список литературы

- [1] G.P. Wang, L. Zhang, J.J. Zhang. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797 (2012).
- [2] C. Peng, X.B. Yan, R.T. Wang, J.W. Lang, Y.J. Ou, Q.J. Xue. *Acta Electrochim.* **87**, 401 (2013).
- [3] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. *J. Power Sources* **157**, 11 (2006).
- [4] L. Zhang, X.S. Zhao. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
- [5] 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).
- [6] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 15 (2003).
- [7] M.T. Johnson, K.T. Faber. *J. Mater. Res.* **26**, 1, 18 (2011).
- [8] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber. *Composites A* **53**, 182 (2013).
- [9] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, R. Cabezas-Rodriguez, J. Martinez-Fernandez. *J. Power Sources* **278**, 18 (2015).
- [10] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **51**, 2315 (2009).
- [11] В.В. Шпейзман, Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **56**, 522 (2014).
- [12] В.В. Шпейзман, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *Физика и механика материалов (Mater. Phys. Mech.)* **21**, 200 (2014).
- [13] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Степанов. *ФТТ* **26**, 1202 (1984).
- [14] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1991 (2004).
- [15] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. *ФТТ* **51**, 1087 (2009).
- [16] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **55**, 1884 (2013).
- [17] Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **57**, 571 (2015).
- [18] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *J. Mater. Sci.* **49**, 7688 (2014).
- [19] A. Gutierrez-Pardo. Tesisdoctoral. Universidad de Sevilla. Sevilla, Spain. ES41080.
- [20] J.B. Condon. Surface area and porosity determinations by physisorption. Ch. 1. An Overview of Physisorption. Amsterdam, Elsevier Science (2006). P. 1.