

05

## Микроструктурные особенности упорядочения углерода, образующегося при карбонизации стружки сосны

© Г.С. Олейник, Л.Н. Переселенцева, Л.Р. Вишняков,  
Е.Л. Вишнякова, А.В. Котко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
АН Украины, Киев  
E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

Поступило в Редакцию 19 октября 2010 г.

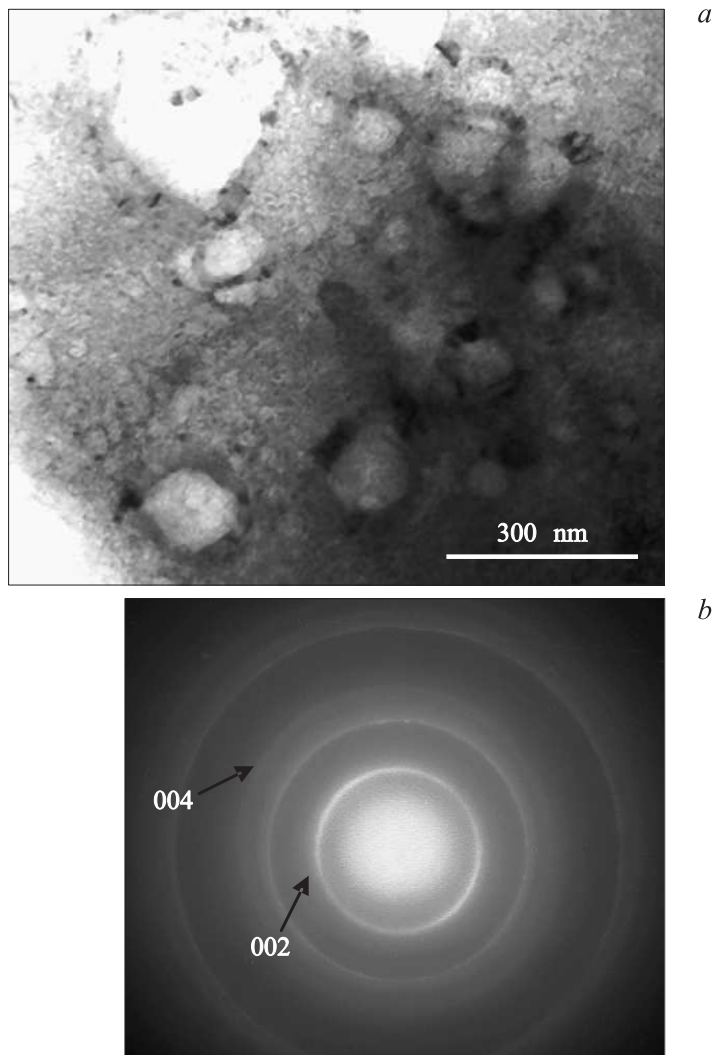
Исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что упорядочение углерода, образующегося при отжиге стружки сосны в среде аргона при  $T = 1900$  и  $2250^\circ\text{C}$ , проходит с участием графеновых слоев и образованием на их основе монокристаллических элементов структуры в форме ленточных образований. Слои являются в различной степени изогнутыми, расстояние между ними в таких образованиях изменяется (диапазон межслоевых расстояний  $0.34\text{--}0.38\text{ nm}$ ). Укрупнение указанных элементов структуры происходит за счет формирования новых слоев из матричной составляющей.

Углерод, образующийся из древесины, относится к материалам, которые трудно графитируются. Их графитизация проходит только частично при температурах  $\geq 2500^\circ\text{C}$ . Некоторые структурные особенности упорядочения углерода древесины изучены методами рентгенографии. Например, в [1,2] на основе таких исследований карбонизованной древесины сосны сделано заключение, что упорядочение углерода при отжиге в среде аргона начинается уже при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и проходит путем формирования независимых базисных слоев графита (графеновые слои), а затем и их пакетов (графитовых осколков). С увеличением температуры отжига до  $2400^\circ\text{C}$  возрастает количественная доля указанных элементов структуры, а также увеличиваются их размеры до  $2.5\text{--}7.0\text{ nm}$ . О гетерогенном структурном состоянии углерода, образующегося из древесины, сделано заключение и в других работах (сосна [2,3], эвкалипт [4]). Однако субструктурное состояние

такого углерода методами электронной микроскопии не исследовано. В то же время для такого углерода выявлены необычные тепло- и электрофизические свойства [1,2], которые, по-видимому, могут быть объяснены прежде всего на основе особенностей его субструктуры. В частности, по данным [5], на электронное состояние углеродных наноструктур оказывает радикальное влияние кривизна графеновых слоев как их структурных составляющих.

В данном сообщении приведены результаты электронно-микроскопического исследования субструктуры углерода, образующегося из измельченной стружки сосны после ее отжига в среде аргона при  $T = 800, 1900$  и  $2250^\circ\text{C}$ . Отжиг при первой температуре осуществлялся без изотермической выдержки, при двух других — выдержки составляли 30 и 25 min соответственно. Структурное состояние углерода исследовали по анализу картин электронной микродифракции и электронно-микроскопическим изображениям высокого разрешения. (Заметим, что речь идет об углероде, находящемся в виде перемычек между исходными крупными канальными порами, содержащимися обычно в древесине). Исследования проводили на приборе JEM-2100F. В качестве объектов исследования использовали тонкие осколки разрушенных частиц продуктов карбонизации.

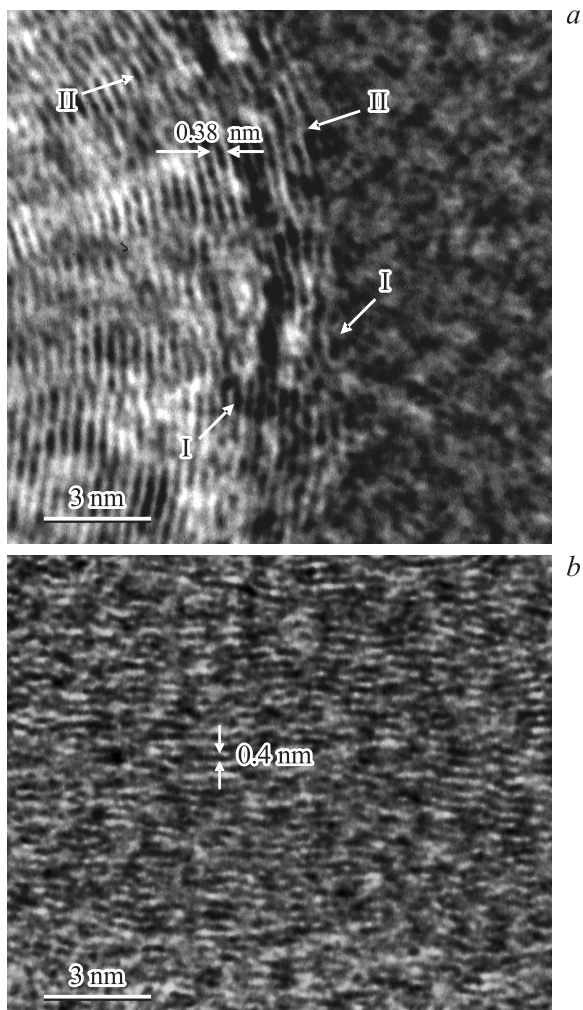
Было установлено, что углерод, образующийся после отжига стружки сосны при  $T = 800^\circ\text{C}$ , был представлен в форме плоских частиц (размерами  $\leq 1\ \mu\text{m}$ ) осколочной формы, имеющих микропористую субструктуру, а также их агрегатов. На микроэлектроннограммах (МЭГ) от частиц выявлялись три диффузных кольца, которые характерны для разупорядоченного углерода и могут быть отнесены к его отражениям 002, 100 и 110. После отжига при  $T = 1900$  и  $2250^\circ\text{C}$  в частицах выявлялись монолитные элементы субструктуры в виде лент или замкнутых образований округлой и с элементами огранки форм. Замкнутые элементы были как полые, так и окаймляющие области матричной составляющей (рис. 1, а). Толщина монолитных слоев, сформированных отжигом при  $T = 1900^\circ\text{C}$ , составляла 5–20 nm, а диаметр замкнутых элементов структуры изменялся от 70 до 150 nm. После отжига при  $T = 2250^\circ$  толщина слоев возрастает до 50 nm, а диаметр замкнутых элементов достигает 200–300 nm. Указанные элементы могут быть распределены локально по объему частиц продукта карбонизации или же полностью занимают весь объем. Характер отражений на МЭГ от областей с указанными образованиями, а также от матричной



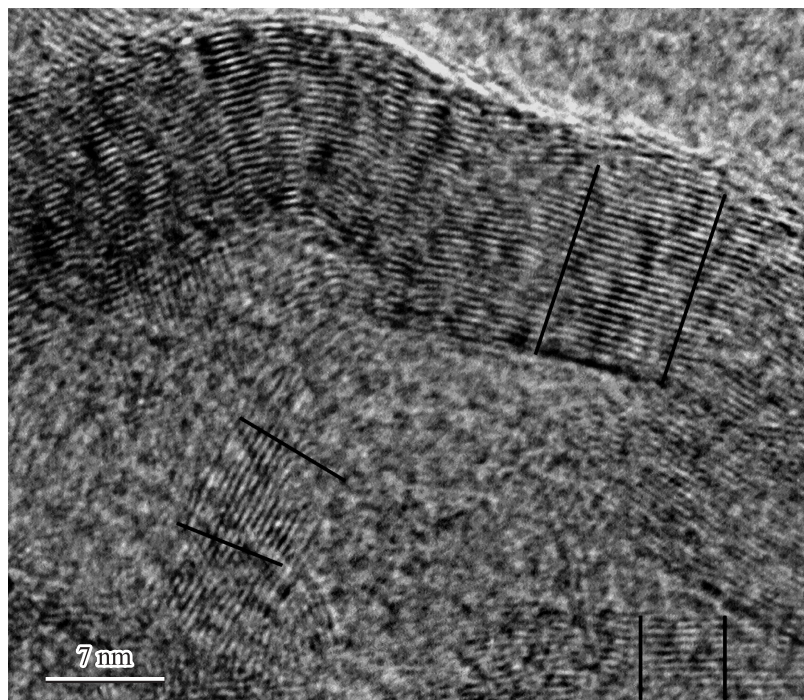
**Рис. 1.** Субструктура углерода, образующегося при отжиге стружки сосны при 2250°C (a), и микроэлектронограмма от всего участка (b).

составляющей изменяется по сравнению с характерными для углерода, полученного после отжига при 800°C. Прежде всего, все наблюдаемые на МЭГ кольцевые отражения сужаются, при этом отражение 002 усиливается, а также появляется отражение 004 (рис. 1, *b*). Отмеченные особенности дифракционных отражений от углерода, сформированного при высокотемпературном отжиге, по данным рентгеновских исследований [2,6], являются диагностическими признаками упорядочения углерода. Непосредственным подтверждением развития этого процесса служат полученные нами электронно-микроскопические изображения отдельных областей углерода. В углероде отчетливо выявляется рыхлая матричная составляющая, в которой распределены элементы субструктуры в форме лент или их замкнутых образований (типа онионов). На рис. 2, *a* приведено изображение фрагмента онионоподобного образования, а на рис. 3 — ленты. Эти элементы составлены преимущественно сильно изогнутыми слоями, расстояния между которыми отличаются как по длине, так и по поперечному сечению лент. Только в отдельных участках формируются пакеты морфологически плоских слоев (протяженностью 10 нм и больше) с расстоянием между ними не менее 0.34–0.35 нм (рис. 3). В матричной составляющей содержатся следующие составляющие: 1) пористые элементы округлой формы сечением, близким к  $\sim 0.4$ –0.5 нм, и ассоциаты на их основе в форме: а) трехлепестковых образований, б) конгломератов с элементами огранки и в) цепочек (рис. 2, *a*); 2) пакеты, состоящие из 2–3 сильно изогнутых слоев. Их размеры в плоскости слоя 1–2 нм, а расстояние между слоями в пакетах изменяется в диапазоне 0.38–0.45 нм. Пакеты в матрице распределены хаотически, на их основе также образуются области с элементами сопряжения по краям составляющих их слоев (рис. 2, *b*).

Из приведенных изображений субструктуры углерода видно, что упорядочение углерода из древесины сосны проходит локализованно и осуществляется путем формирования базисных углеродных (графеновых) слоев с последующим формированием на их основе лент различной протяженности и толщины и замкнутых образований на их основе. Как было ранее отмечено, с повышением температуры карбонизации от 1900 до 2250°C наблюдается отчетливая тенденция к некоторому возрастанию параметров лент, а также формированию в них участков, составленных в отдельных микрообластях морфологически плоскими базисными слоями с одинаковым расстоянием между ними



**Рис. 2.** Типичное электронно-микроскопическое изображение фрагмента приповерхностной области onion-подобного образования и примыкающего участка матрицы (*a*, стрелками указаны присоединяющиеся к поверхности элементы округлой формы I и цепочки на их основе II) и участка еще одной субструктурной разновидности матричной составляющей, состоящей из пакетов слоев (*b*).



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение отдельной области ленточного элемента субструктуры с локальными участками укладки морфологически прямолинейных базисных слоев (выделенные области), расстояние между слоями 0.34–0.35 nm.

(рис. 3). Анализ изображения (рис. 2, *a*) позволяет заключить, что утолщение элементов субструктуры в форме плотных лент проходит путем присоединения к их поверхности структурных составляющих матрицы и возникновения на их основе образований в форме протяженных цепочек. Такие цепочки затем постепенно размыкаются с появлением двух слоев с различной степенью их изогнутости. Однако даже в объеме лент могут оставаться отдельные элементы округлой формы, а также их сочлененные образования с сохранением перемычек между краями слоев.

Элементы субструктуры углерода в форме лент и онионов характерны обычно для труднографитируемых углеродных материалов (угли, сажа, стеклоуглерод [7], шунгит [8], углерод, образующийся из углеводородов [9]). При рассмотрении механизмов упорядочения углерода этих материалов определяющая роль отводится плоским гексагональным сеткам углерода, т. е. графеновым слоям. Расположение атомов углерода в поверхности таких слоев соответствует их упаковке в базисной (0001) плоскости графита. Толщина единичных слоев и соответственно их плоских ассоциатов по краям равна размеру атома углерода ( $R_C = 0.914 \text{ \AA}$ ). По данным [10] такие единичные слои являются всегда несколько изогнутыми, что и определяет их структурную устойчивость. Важнейшей характеристикой структурного состояния графеновых слоев является наличие двумерной  $\pi$ -электронной системы (общей для всех углеродных атомов слоя). Ее особенность состоит в том, что плотность  $\pi$ -электронов по обе стороны плоского слоя одинакова, а геометрия расположения рядов атомов углерода по краям слоев обуславливает так называемое краевое состояние  $\pi$ -электронной системы [11,12]. Объединение графеновых слоев по развитым поверхностям с образованием монолитных лент можно объяснить взаимодействием их  $\pi$ -электронных систем, что является характерным и для межслоевого взаимодействия в графите. Как следует из наших экспериментальных данных, укрупнение лент проходит как в базисном, так и в призматическом направлениях. Укрупнение в базисном направлении можно объяснить следующими процессами. Образующиеся при отжиге древесины образования графеновых слоев в форме лент находятся в матричной нанодисперсной составляющей продукта отжига (рис. 1, *a*, 2, *a*). Это определяет возможность их контактного взаимодействия. Подобно процессам твердофазного спекания в системе наночастиц движущей силой такого взаимодействия в нашем случае является градиент поверхностной энергии. Из рис. 2, *a* видно, что этот процесс осуществляется как путем непосредственного присоединения к поверхности лент единичных элементов округлой формы, так и образованием на их основе ассоциатов в форме нескольких слоев или цепочечных образований. Именно эта особенность, по-видимому, и обуславливает возможность ориентационного взаимодействия таких слоев как между собой (в условиях благоприятного расположения), так и с поверхностью лент с возникновением химической связи как релаксационного процесса, способствующего понижению энергии системы.

Фактически такой процесс можно рассматривать как межмолекулярное взаимодействие, определяемое силами Ван-дер-Ваальса, характерными для сочленения базисных слоев графита. Как видно из рис. 2, *a*, утолщение лент за счет элементов структуры матричной составляющей проходит только локально. Учитывая возможный размер присоединяемых независимых слоев (в плоскости он может быть равным размеру нескольких углеродных гексагональных сеток), дальнейшее взаимодействие между ними должно проходить как в системе квантовых точек. Движущей силой такого взаимодействия является градиент упругой энергии, обусловленный азимутальной разориентировкой слоев между собой и по отношению к подложке, т.е. поверхности лент. Природа роста лент по длине может быть объяснена ассоциацией графеновых слоев по краям. Этот процесс, как и замыкание лент с образованием онионоподобных элементов, по-видимому, должен контролироваться особенностями краевых состояний  $\pi$ -электронной системы графеновых слоев [11,12]. Безусловно, этот вопрос требует дальнейших детальных экспериментальных и теоретических исследований.

Как видно из изложенного, хорошо упорядоченный углерод (с межслоевым расстоянием 0.33 nm) нами не обнаружен. Это означает, что при карбонизации стружки сосны имеет место блокирование этого процесса. Одной из причин этого, как отмечается и во многих работах [7,8], могут быть примеси. Известно [13], что примеси могут оказывать значительное влияние на  $\pi$ -электронную систему графеновых слоев. Таким образом, полученные нами данные подтверждают выводы работ [1,2] о развитии упорядочения углерода, образующегося при карбонизации сосны, с участием графеновых слоев. Нашими исследованиями установлено, что за счет упаковки таких слоев по развитым поверхностям образуются элементы субструктуры в форме лент или же их замкнутых элементов (онионоподобных образований).

## Список литературы

- [1] Парфеньева Л.С., Орлова Т.С., Картенко Н.Ф. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 12. С. 2150–2159.
- [2] Попов В.В., Орлова Т.С., Ramirez-Rico J. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 11. С. 2118–2122.
- [3] Kerchner A.K., Nagle D.C. // Carbon. 2003. V. 41. P. 15–27.



- [4] *Парфеньева Л.С., Орлова Т.С., Картенко Н.Ф.* и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 415–420.
- [5] *Романенко А.И., Окотурб А.В., Кузнецов В.Л.* и др. // УФН. 2005. Т. 175. В. 9. С. 1000–1004.
- [6] *Гурин В.А., Габелков С.В., Полтавцев Н.С.* и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2006. В. 4. С. 195–199.
- [7] *Фиалков А.С.* Углеродистые материалы. М.: Энергия, 1979. 319 с.
- [8] *Холодkevич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 8. С. 1412–1415.
- [9] *Лихолобов В.А.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
- [10] *Meyer J.C.* et al. // Nature. 2007. V. 446. P. 60–65.
- [11] *Макарова Т.Л.* // ФТП. 2004. Т. 38. В. 6. С. 641–664.
- [12] *Зияtdинов А.М.* // Вестник Дальневосточного отделения РАН. 2006. № 5. С. 57–64.
- [13] *Красинькова М.В., Паугурт А.П.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 8. С. 6–11.