

Теплопроводность частично графитизированных биоуглеродов, полученных карбонизацией микродревесной фибры в присутствии Ni-содержащего катализатора

© Т.С. Орлова^{1,2}, Л.С. Парфеньева¹, Б.И. Смирнов¹, А. Gutierrez-Pardo³, J. Ramirez-Rico³

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

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

³ Dpto Fisica de la Materia Condensada-ICMS, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2015 г.)

В интервале температур 5–300 К впервые измерены теплопроводность k и удельное электросопротивление ρ биоуглеродных матриц, приготовленных карбонизацией прессованной микродревесной фибры при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C в присутствии Ni-содержащего катализатора (образцы MDF-C(Ni)) и без катализатора (образцы MDF-C). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что объемная графитовая фаза зарождается только при $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$. Показано, что температурные зависимости теплопроводности образцов MDF-C-850 и MDF-C-850(Ni) в области 80–300 К подобны и следуют закону $k(T) \sim T^{1.65}$, однако использование Ni-катализатора приводит к возрастанию теплопроводности примерно в 1.5 раза, что объясняется формированием большей доли нанокристаллической фазы в присутствии Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$. У биоуглерода MDF-C-1500, полученного без катализатора, зависимость $k(T) \sim T^{1.65}$ и контролируется нанокристаллической фазой. В образцах MDF-C-1500(Ni) формирующаяся объемная графитовая фаза приводит к увеличению теплопроводности в 1.5–2 раза по сравнению с теплопроводностью образцов MDF-C-1500 во всем температурном интервале 5–300 К, при этом $k(T = 300\text{ К})$ достигает значений $\sim 10\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, характерных для биоуглеродов, полученных без катализатора лишь при очень высоких температурах $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$. Показано, что у MDF-C-1500(Ni) в области температур 40–300 К зависимость $k(T) \sim T^{1.3}$ и может быть описана в рамках модели частично графитизированного биоуглерода как композита, представляющего собой аморфную матрицу со сферическими включениями графитовой фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-03-00496).

1. Введение

Высокопористые биоморфные углероды (био-С), получаемые карбонизацией (пиролизом) натуральной древесины различной породы, вызывают в последние годы значительный интерес в связи с благоприятной комбинацией естественной открытой пористости и физико-механических свойств биоуглеродного материала [1–3]. В зависимости от вида исходного прекурсора общая пористость биоморфных углеродов варьируется от 40 до 75%, при этом основные поры вытянуты вдоль направления роста дерева; в поперечном сечении их можно разделить на малые (диаметром до $10\ \mu\text{m}$) и большие (диаметром до $200\ \mu\text{m}$). Размер и распределение пор в биоморфных углеродах сильно зависят от типа исходного прекурсора (древесины). Высокопористые биоморфные углероды используются в качестве матриц для создания новых композитов типа био-С–металл, био-С–полимер, а также применяются для получения легких пористых биоморфных керамик SiC и композитов SiC–Si и SiC–металл [4–6]. Биоморфные углероды рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве электродов, что обусловлено

их высокой пористостью, химической стойкостью к различным электролитам и широкой областью рабочих температур.

Что касается тепловых свойств, особое внимание привлекают графитизированные углеродные матрицы. Такие матрицы наряду с легкостью обладают низким коэффициентом теплового расширения, высокой теплопроводностью и поэтому рассматриваются в качестве идеального материала для различных приложений в области передачи и отвода тепла [7,8], а также для создания на их основе новых композиционных материалов с заданными свойствами. Коммерческие пористые графитизированные матрицы обычно получают на основе нефтепродуктов. Такие углероды способны графитизироваться при температурах от 1700 до 3000°C [7,9]. Однако биоуглероды, получаемые обычной карбонизацией натурального дерева, не способны графитизироваться даже при достижении температур карбонизации, близких к 3000°C , поэтому они относятся к так называемым неграфитизирующимся углеродам [10,11]. На основании рентгеноструктурного анализа, а также исследований теплопроводности и электропроводности таких биоуглеродов было предложено рассматривать их как природ-

ные композиты, состоящие из аморфной матрицы и нанокристаллитов двух типов: типа графита и типа графена, размеры и объемная доля которых сильно зависят от температуры карбонизации [12–18]. С увеличением T_{carb} от 800 до 2400 °С размер нанокристаллитов растет от 12 до 25 Å для графитовых и от 24 до 60 Å для графеновых компонентов [15], увеличивается также объемная доля нанокристаллической фазы [18]. Теплопроводность биоуглеродов, полученных карбонизацией натуральной древесины различной породы (эвкалипта, сапели, бука, сосны) и прессованной микродревесной фибры без катализатора, исследовалась в ряде работ [15–18]. Было показано, что как величина теплопроводности, так и температурная зависимость теплопроводности сильно зависят от температуры карбонизации. Теплопроводность биоуглеродов, полученных при $T_{\text{carb}} < 800^\circ\text{C}$, определяется главным образом аморфной матрицей, в то время как теплопроводность биоуглеродов с $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ — нанокристаллической фазой, по крайней мере в температурной области $50 < T < 300\text{ K}$.

Недавние исследования показали, что введение объемной графитовой фазы в биоуглероды, карбонизированные из натуральной древесины, возможно, если в процессе карбонизации использовать катализатор на основе переходных металлов (Ni, Fe) [19–22]. Упругие, микропластические и прочностные [23,24], а также электротранспортные свойства [25] частично графитизированных углеродов, полученных карбонизацией древесины бука в присутствии Ni-содержащего катализатора, изучались нами ранее.

В настоящей работе исследовались температурные зависимости теплопроводности биоуглеродов, полученных карбонизацией прессованной микродревесной фибры при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C в присутствии Ni-катализатора, в сопоставлении с их микроструктурными особенностями.

2. Образцы и методика измерений

Исследовались образцы биоуглеродов, полученных карбонизацией прессованной микродревесной фибры (MDF — medium density fiberboard) при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C в отсутствие и в присутствии Ni-содержащего катализатора. В качестве катализатора использовался насыщенный раствор нитрата никеля 4М ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в изопропанол. Предварительно тщательно высушенные в печи куски прекурсора MDF размером $75 \times 15 \times 15\text{ mm}$ помещались в вакуумную камеру и заполнялись раствором катализатора. Пиролиз (карбонизация) осуществлялся в потоке N_2 при заданной температуре T_{carb} (850 или 1500°C). После проведения пиролиза частицы Ni-катализатора удалялись химическим путем. Подробно метод получения графитизированных биоуглеродов представлен в [21]. Таким образом были получены образцы биоуглерода на основе прекурсора MDF при температурах карбонизации 850 и 1500°C с использо-

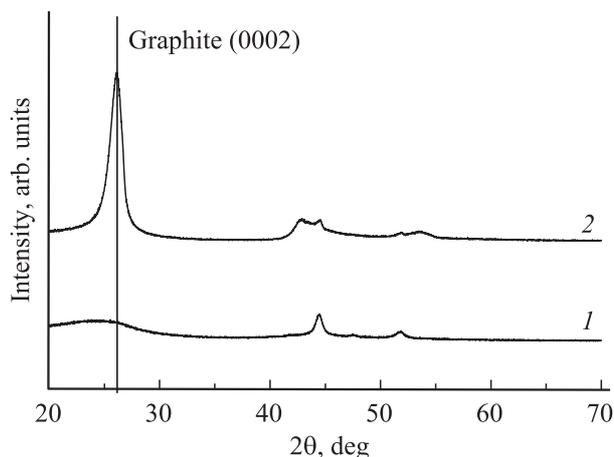


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции для биоуглеродных образцов MDF-C-850(Ni) (1) и MDF-C-1500(Ni) (2).

ванием (образцы MDF-C-850(Ni) и MDF-C-1500(Ni)) и без использования (образцы MDF-C-850 и MDF-C-1500) Ni-катализатора.

Структура карбонизированных образцов исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии. Картины рентгеновской дифракции образцов MDF-C-850(Ni) и MDF-C-1500(Ni) представлены на рис. 1. Видно, что использование Ni-содержащего катализатора привело к формированию графитовой фазы только в случае высокой температуры карбонизации $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$. В случае карбонизации при $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$ образцы оставались квазиаморфными. Детальное исследование микроструктуры образцов, полученных из MDF с использованием катализатора на основе Ni, было проведено в [21] методами растровой и просвечивающей микроскопии. Было показано [21], что графитовая фаза зарождается лишь при достижении $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$, при этом она формируется в виде глобул, размер и суммарный объем которых увеличиваются с возрастанием T_{carb} . При $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ графитовая фаза представляет собой полые глобулы размером 50–100 nm, которые формировались путем наслаивания слоев графена вокруг частиц Ni и последующего удаления никеля химическим путем. При $T_{\text{carb}} \geq 1450^\circ\text{C}$ (температура плавления никеля) формируются объемные глобулы графитовой фазы, достигающие размеров 0.5–3.0 μm . Доля образовавшейся графитовой фазы в образцах с $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ невелика, а в MDF-C-1500(Ni) она занимает уже значительную часть объема образца [21], при этом доля (квази)аморфной фазы остается также достаточно большой (см. данные электронной микроскопии в [21]).

Теплопроводность k и удельное электросопротивление ρ измерялись в интервале температур 5–300 K в вакууме 10^{-5} mm Hg на установке, аналогичной [26]. До начала измерений зависимостей $k(T)$ и $\rho(T)$ для удаления влаги и газов, которые могли находиться в порах, образцы в течение суток оставались в экспери-

ментальной установке при постоянной откачке системы до указанного уровня вакуума.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Удельное электросопротивление. На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости удельного электросопротивления образцов биоуглерода MDF, карбонизированных при 850°C (рис. 2, *a*) и 1500°C (рис. 2, *b*) в присутствии и в отсутствие Ni-катализатора без учета пористости образцов.

Учет пористости проводился в соответствии с [27] как

$$\rho^0 = \rho^{\text{exp}}(1 - P), \quad (1)$$

где P — величина пористости образцов. Значения удельного сопротивления ρ^0 с учетом пористости образцов при комнатной температуре приведены в таблице.

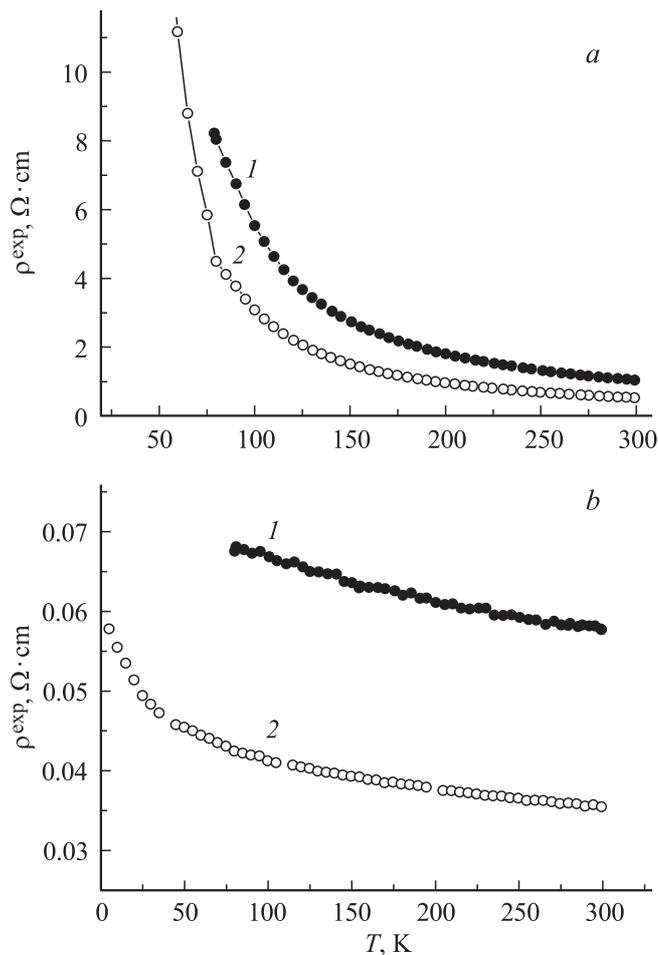


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho^{\text{exp}}(T)$ биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией MDF при 850 (*a*) и 1500°C (*b*) в отсутствие (1) и в присутствии (2) Ni-катализатора. Данные приведены без учета пористости.

Значения теплопроводности k_{ph}^0 и удельного электросопротивления ρ^0 биоуглеродных образцов с учетом их пористости

| Образец | $k_{\text{ph}}^0, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300 K) | $\rho^0, \Omega \cdot \text{cm}$ (300 K) | Литературная ссылка |
|----------------|--|---|---------------------|
| MDF-C-850 | 2.43 | 0.158 | Наст. работа |
| MDF-C-850(Ni) | 3.84 | 0.1317 | >> |
| MDF-C-1500 | 4.45 | 0.017 | >> |
| MDF-C-1500(Ni) | 10.37 | 0.0106 | >> |
| PI-C-2400 | 12.65 | 0.007 | [13] |
| BE-C-2400 | 9.65 | 0.0065 | [15] |

Видно, что использование Ni-катализатора не изменило характер температурной зависимости электросопротивления для образцов, карбонизированных при обеих температурах ($T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C), однако проводимость $\sigma = 1/\rho$ образцов, карбонизированных с использованием Ni-катализатора, оказалась в 1.3–2.0 раза вы-

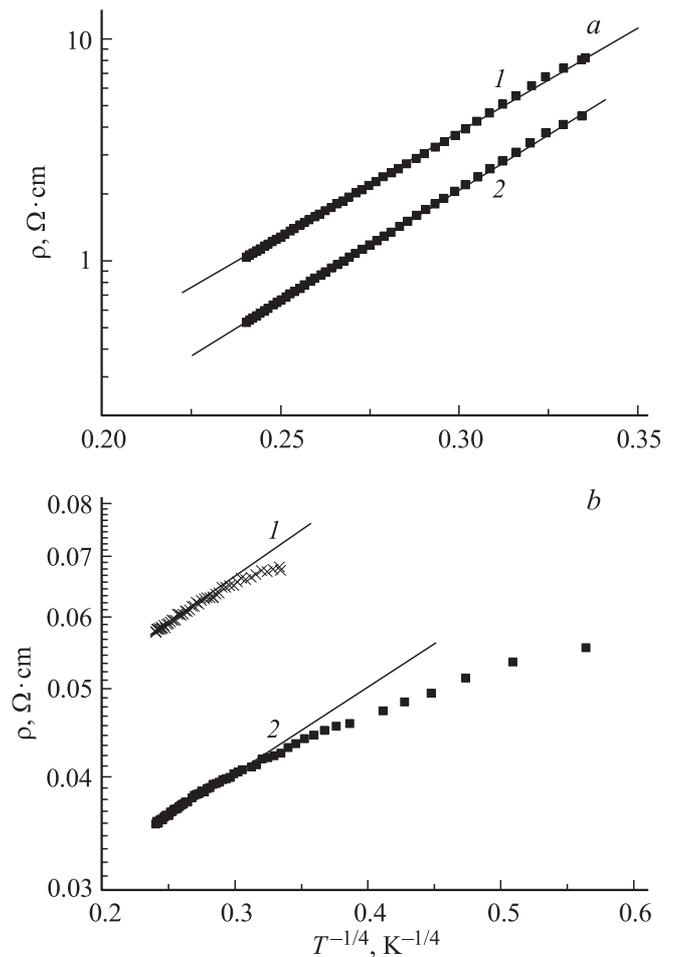


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления биоуглеродных образцов, полученных карбонизацией MDF при 850 (*a*) и 1500°C (*b*) в отсутствие (1) и в присутствии (2) Ni-катализатора, приведенные в координатах $\lg \rho^{\text{exp}} - T^{-1/4}$.

ше, чем у образцов, полученных без катализатора. Ранее для биоуглеродов, полученных карбонизацией натурального дерева бука, сосны и микродревесной фибры без катализатора, было установлено, что механизм переноса заряда зависит от температуры карбонизации [28,29]. У биоуглеродов, полученных при $T_{\text{carb}} < 900^\circ\text{C}$, перенос заряда осуществляется прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка, тогда как проводимость биоуглеродов с $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ характерна для сильно разупорядоченной металлической системы и хорошо описывается в рамках теории квантовых поправок к проводимости. При этом у образцов с высокой температурой $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$, в которых наблюдается формирование двумерных слоев и кристаллитов графита большего размера, возрастает роль двумерной проводимости [28].

Анализ температурных зависимостей удельного электросопротивления образцов показал, что в случае образцов MDF-C-850(Ni) проводимость по-прежнему хорошо описывается прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка (рис. 3, а). Использование Ni-катализатора не изменило характер зависимости $\rho(T)$ и в случае высокой температуры карбонизации $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$ (рис. 3, б), несмотря на то что в этом случае, как показали исследования микроструктуры, уже вводится значительная доля объемной графитовой фазы [21]. Подробное исследование влияния введенной графитовой фазы на электротранспортные свойства биоуглерода дерева бука проведено нами в [25].

3.2. Теплопроводность. На рис. 4 приведены температурные зависимости общей теплопроводности k^{exp} для образцов биоуглеродных матриц MDF, полученных без использования (кривые 1 и 2) и с использованием (кривые 3 и 4) Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C . Результаты представлены без учета пористости образцов.

Измеряемая в эксперименте общая теплопроводность складывается из электронной k_e и фононной k_{ph} составляющих:

$$k^{\text{exp}} = k_e + k_{\text{ph}}. \quad (2)$$

Оценки k_e по закону Видемана–Франца

$$k_e = LT\sigma \quad (3)$$

(L — число Лоренца) показывают, что во всем исследованном интервале температур (5–300 К) даже при наивысшем числе $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ значение k_{ph} более чем на два порядка превышает k_e . Таким образом, $k^{\text{exp}} \approx k_{\text{ph}}$.

Для анализа теплопроводности самих биоуглеродных материалов (биоуглеродных каркасов) производился учет пористости образцов аналогично тому, как это было сделано в ряде предыдущих работ [15–18], по формуле [30]

$$k^{\text{exp}} \approx k_{\text{ph}} = k_{\text{ph}}^0 (1 - P) \sqrt{1 - P}, \quad (4)$$

где k^{exp} и k_{ph}^0 — теплопроводности без учета и с учетом пористости образца P соответственно. Температурные

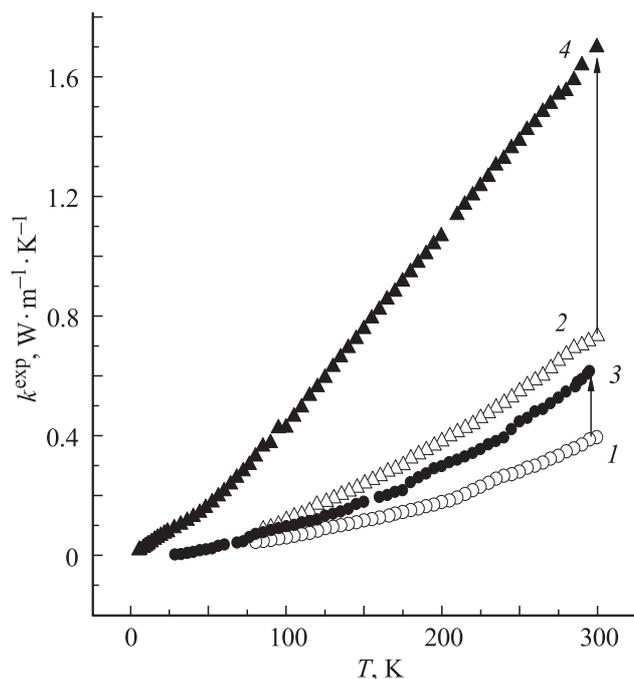


Рис. 4. Температурные зависимости общей теплопроводности k^{exp} для образцов биоуглеродных матриц MDF, полученных в отсутствие (1, 2) и в присутствии (3, 4) Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 850$ (1, 3) и 1500°C (2, 4). Результаты представлены без учета пористости образцов. Стрелками показано изменение теплопроводности при 300 К за счет использования Ni-катализатора.

зависимости теплопроводности $k_{\text{ph}}^0(T)$, с учетом пористости для биоуглеродов MDF-C и MDF-C(Ni), полученных при температурах карбонизации 850 и 1500°C , приведены в логарифмическом масштабе на рис. 5 и 6 соответственно. Температурные зависимости теплопроводности образцов MDF-C-850 и MDF-C-850(Ni) в области 80–300 К подобны и следуют закону $k(T) \sim T^{1.65}$. Согласно [18], это означает, что в данной области температур за перенос (рассеяние) тепла ответственна нанокристаллическая фаза. Использование Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$ не привело к введению объемной графитовой фазы (рис. 1), но, по-видимому, увеличило суммарный объем или размер нанокристаллитов, что обеспечило возрастание теплопроводности в области температур 80–300 К примерно в 1.5 раза.

Температурная зависимость теплопроводности образцов MDF-C-1500 также следует закону $k(T) \sim T^{1.65}$ в области 80–300 К (кривая 1 на рис. 6) и определяется нанокристаллической фазой. Подобные зависимости $k(T) \sim T^n$ ($n = 1.6 \pm 0.1$) наблюдались ранее у биоуглеродов, полученных карбонизацией дерева бука (BE-C-2400) [15] (кривая 3 на рис. 6) и сосны (PI-C-2400) [13] при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ без катализатора. Экспериментально наблюдаемая зависимость $k(T) \sim T^{1.65}$ для биоуглерода MDF-C-1500 близка к зависимости T^2 , характерной для 2D-разупорядоченных

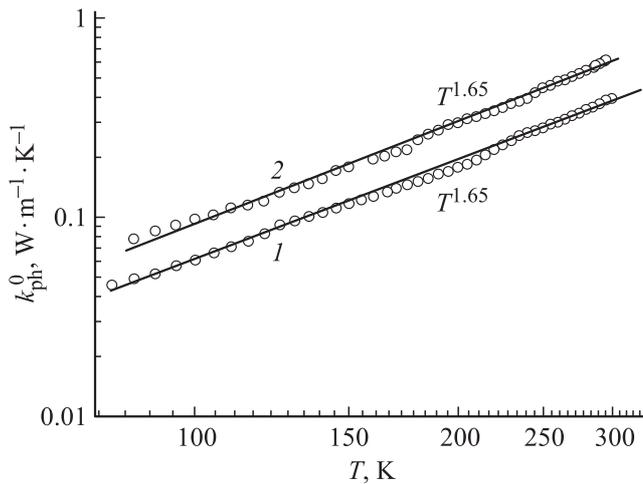


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности k_{ph}^0 для образцов биоуглеродных матриц MDF, полученных в отсутствие (1) и в присутствии Ni-катализатора (2) при $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$. Результаты представлены с учетом пористости образцов в логарифмическом масштабе.

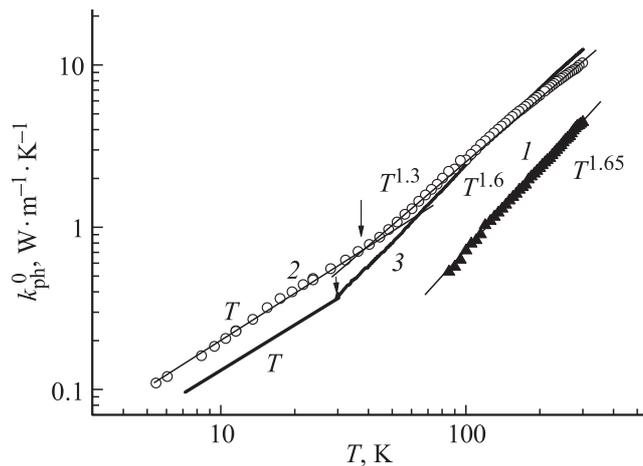


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности k_{ph}^0 для образцов биоуглеродных матриц MDF, полученных в отсутствие (1) и в присутствии (2) Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$. Кривая 3 — данные [15] для биоуглерода BE-C-2400, полученного карбонизацией дерева бука при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ без катализатора. Результаты представлены с учетом пористости образцов в логарифмическом масштабе.

углеродных наноструктур [31]. Отклонение значения $n = 1.6 \pm 0.1$ от $n = 2.0$ может быть вызвано тем, что в биоморфных углеродах даже при высокой температуре карбонизации (2400°C) размер нанокристаллитов остается ультрамалым $D \approx 60 \text{ \AA}$ [13,15]. Тогда, согласно [31], перенос тепла контролируется внутренними свойствами межкристаллитных границ.

Передача тепла в углеродах обычно осуществляется главным образом акустическими фононами. В разупорядоченных и наноструктурированных материалах тепловые свойства, а именно теплопроводность k , лимити-

руются скорее не внутренними свойствами, присущими решетке (решеточной динамикой), а разупорядочением и межкристаллитными границами [31]. Такое поведение теплопроводности характерно, например, для ультрананокристаллического алмаза [31]. Алмазоподобные углероды (DLC — diamond-like carbon) представляют собой метастабильную форму аморфного углерода, содержащего значительную долю sp^3 -связей. DLC с наибольшим содержанием sp^3 -связей называется тетраэдрическим аморфным углеродом (tetrahedral amorphous carbon). Тетраэдрический аморфный углерод относят к материалам, имеющим среди аморфных твердых тел наибольшее значение k , достигающее $\sim 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре [31]. Экспериментально полученные величины $k \approx 4.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для MDF-C-1500 (настоящая работа), $k \approx 12.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для PI-C-2400 [13] и $k \approx 9.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для BE-C-2400 [15] при комнатной температуре сравнимы с теплопроводностью тетраэдрического аморфного углерода, в то время как в обычных аморфных углеродах k увеличивается от $\sim 0.01 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T = 4 \text{ K}$ только до $\sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T = 500 \text{ K}$. Таким образом, несмотря на то что биоморфные углероды, полученные карбонизацией натурального дерева при высоких температурах без катализатора, представляют собой рентгеноаморфные углероды, по характеру температурной зависимости и величине теплопроводности при комнатной температуре они близки к ультрананокристаллическим алмазам или алмазоподобным углеродам.

В образцах MDF-C-1500(Ni) уже зарождается реальная объемная графитовая фаза (рис. 1). Из электронно-микроскопических изображений [21] видно, что графитовая фаза представляет собой глобулы с размерами от субмикронных до $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$, а ее объемная доля значительно меньше половины объема образца. Температурная зависимость теплопроводности образцов MDF-C-1500(Ni) (кривая 2 на рис. 6) описывается соотношением $k \sim T$ в температурной области $T < 40 \text{ K}$ и $k \sim T^{1.3}$ в интервале $40 < T < 300 \text{ K}$.

Зависимость $k \sim T^{1.3}$ у образцов MDF-C-1500(Ni) более приближена к зависимости $k \sim T$, характерной для аморфной фазы, чем зависимости $k \sim T^n$ ($n = 1.6 \pm 0.1$), характерные для биоуглеродов MDF-C-1500, а также для биоуглеродов BE-C-2400 [15] и PI-C-2400 [13]. Полученная зависимость $k \sim T^{1.3}$ поддерживает наше предположение, высказанное при исследовании упругих [23] и прочностных свойств [24] частично графитизированных углеродов дерева бука, о том, что зарождающаяся объемная графитовая фаза подавляет в некоторой степени формирование нанокристаллической фазы, приводя к тому, что образовавшиеся глобулы графита как бы „плавают“ в аморфной среде.

Для описания теплопроводности композитной структуры, представляющей собой матрицу со сферическими включениями второй фазы, была разработана теория эффективной среды [32]. Согласно [32], значение тепло-

проводности такого композита может быть оценено как

$$4k = (3f_2 - 1)k_2 + (3f_1 - 1)k_1 + [((3f_2 - 1)k_2 + (3f_1 - 1)k_1)^2 + 8k_1k_2]^{1/2}, \quad (5)$$

где k_1 — теплопроводность матрицы, k_2 — теплопроводность второй фазы, f_1 , f_2 — объемные доли матрицы и второй фазы соответственно. Оценка теплопроводности частично графитизированного углерода MDF-C-1500(Ni) проводилась в рамках модели [32] исходя из следующих параметров: за величину теплопроводности графитовых включений были взяты величины $k_G = 500\text{--}1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, типичные для синтезированного графита [33,34], и $k_{\text{ам}} \sim 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [31,35] для теплопроводности аморфного углерода. Хорошее согласие между экспериментально измеренным значением $k^{\text{exp}} \approx k_{\text{ph}}^0 \approx 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и полученной теоретической оценкой $k^{\text{th}} = 8\text{--}17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ достигается для объемной доли графитовой фазы $f_2 \sim 0.33\text{--}0.35$. Хотя в нашей работе не представлялось возможным измерить точное значение f_2 , из полученных в [21] электронно-микроскопических изображений структуры исследуемых образцов (MDF-C-1600(Ni)) видно, что значения $f_2 \sim 0.33\text{--}0.35$ находятся в достаточно хорошем согласии с реальной долей графитовой фазы. Примечательно, что теплопроводности биоуглеродов дерева сосны [13] и бука [15], карбонизированных при 2400°C , сравнимы (и даже примерно на 20% выше в случае биоуглерода сосны) с k для MDF-C-1500(Ni) (см. таблицу), несмотря на то что в первом случае образцы остаются рентгеноаморфными, тогда как в образцах MDF-C-1500(Ni) формируется объемная графитовая фаза (рис. 1). Хотя присутствие графитовой фазы значительно (в ~ 1.5 раза) увеличивает теплопроводность образцов MDF-C-1500(Ni) по сравнению с характерной для образцов MDF-C-1500, графитовая фаза не является доминирующей в данных образцах и не вносит, по-видимому, определяющего вклада в температурный характер теплопроводности. Вопрос о том, возможно ли введение более значительной доли графитовой фазы в биоуглерод при увеличении температуры карбонизации в присутствии Ni-катализатора или за счет использования какого-то другого более эффективного катализатора остается открытым и требует дальнейших исследований.

4. Заключение

На основании проведенных структурных исследований и измерения в интервале температур $5\text{--}300 \text{ K}$ электропроводности и теплопроводности высокопористых ($\sim 65 \text{ vol.}\%$) частично графитизированных биоуглеродных матриц, полученных карбонизацией микродревесной фибры при температурах 850 и 1500°C в присутствии (образцы MDF-C(Ni)) и в отсутствие (образцы

MDF-C) Ni-содержащего катализатора, можно сделать следующие выводы.

1. Методом рентгеновской дифракции показано, что объемная графитовая фаза возникает только при $T_{\text{carb}} = 1500^\circ\text{C}$, использование Ni-катализатора при $T_{\text{carb}} = 850^\circ\text{C}$ неэффективно.

2. В температурной области $5\text{--}300 \text{ K}$ исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов биоуглеродных матриц MDF-C(Ni), карбонизированных при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C в присутствии Ni-содержащего катализатора. Показано, что в обоих случаях использование Ni-катализатора не изменило полупроводникового характера зависимостей $\rho(T)$, однако проводимость увеличилась в $1.3\text{--}2.0$ раза. Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов MDF-C-850(Ni) по-прежнему хорошо описывается прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка.

3. В температурной области $5\text{--}300 \text{ K}$ исследована теплопроводность образцов MDF-C и MDF-C(Ni), карбонизированных при $T_{\text{carb}} = 850$ и 1500°C . Температурные зависимости теплопроводности образцов MDF-C-850, MDF-C-850(Ni) и MDF-C-1500 в интервале $80 < T_{\text{carb}} < 300 \text{ K}$ описываются соотношением $k(T) \sim T^{1.65}$, характерным для нанокристаллической фазы [18]. У образцов MDF-C-1500(Ni) теплопроводность с повышением температуры возрастает линейно ($k(T) \sim T$) в области $T < 40 \text{ K}$, а затем при $T > 40 \text{ K}$ — по закону $k(T) \sim T^{1.3}$. Такое поведение теплопроводности наиболее вероятно характерно для композитной структуры, представляющей собой аморфную матрицу с включениями глобул графита. Оценка теплопроводности образцов MDF-C-1500(Ni) при комнатной температуре в рамках теории эффективной среды, разработанной для описания теплопроводности композитной структуры, представляющей собой матрицу со сферическими включениями второй фазы, дает хорошее согласие с экспериментальными результатами. Полученные результаты свидетельствуют в пользу предположения о том, что зарождающаяся объемная графитовая фаза приводит к подавлению формирования нанокристаллической фазы.

Данная работа была инициирована И.А. Смирновым.

Авторы выражают благодарность Н. Misiorek за помощь в измерении теплопроводности.

Список литературы

- [1] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 14, 1961 (1998).
- [2] P. Greil. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 2, 105 (2001).
- [3] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng., A **428** 1–2, 225 (2006).
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**, 1, 56 (2004).

- [5] F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 14–15, 2719 (2002).
- [6] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 2, 259 (1997).
- [7] J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls, T. Burchell. *Carbon* **38**, 7, 953 (2000).
- [8] D. Gaies, K.T. Faber. *Carbon* **40**, 7, 1137 (2002).
- [9] R.E. Franklin. *Acta Cryst.* **4**, 5, 235 (1951).
- [10] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 2, 267 (1997).
- [11] H.M. Cheng, H. Endo, T. Okabe, K. Saito, G.B. Zheng. *J. Porous Mater.* **6**, 3, 233 (1999).
- [12] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [13] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [14] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [15] 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).
- [16] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, M.C. Vera. *ФТТ* **53**, 2278 (2011).
- [17] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **56**, 1030 (2014).
- [18] Н.Ф. Картенко, Т.С. Орлова, Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов. *ФТТ* **56**, 2269 (2014).
- [19] M.T. Johnson, K.T. Faber. *J. Mater. Res.* **26**, 1, 18 (2011).
- [20] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber. *Composites A* **53**, 182 (2013).
- [21] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *J. Mater. Sci.* **49**, 22 (2014).
- [22] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, R. Cabezas-Rodriguez, J. Martinez-Fernandez. *J. Power Sources* **278**, 18 (2015).
- [23] Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **57**, 571 (2015).
- [24] В.В. Шпейзман, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *Mater. Phys. Mech.* **21**, 200 (2014).
- [25] В.В. Попов, Т.С. Орлова, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **57**, 1703 (2015).
- [26] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys D* **20**, 1500 (1987).
- [27] A.L. Love. *J. Appl. Phys.* **22**, 252 (1951).
- [28] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **51**, 2118 (2009).
- [29] В.В. Попов, Т.С. Орлова, E. Enrique Magarino, M.A. Bautista, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **53**, 259 (2011).
- [30] Е.Я. Литовский. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы* **16**, 559 (1980).
- [31] A.A. Balandin. *Nature Mater.* **10**, 569 (2011).
- [32] A.J. Bullen, K.E. O'Hara, D.G. Cahill. *J. Appl. Phys.* **88**, 6317 (2000).
- [33] D.T. Morelli, G.A. Slack. In: *High thermal conductivity materials* / Eds S.L. Shinde, J.S. Goela. Springer, N.Y. (2006) P. 37.
- [34] N.C. Gallego, J.W. Klett. *Carbon* **41**, 1461 (2003).
- [35] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.