

# ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЗИРОВАННОГО БИОУГЛЕРОДА

**В.В. Шпейзман<sup>1\*</sup>, Т.С. Орлова<sup>1,2</sup>, Б.И. Смирнов<sup>1</sup>, А. Gutierrez-Pardo<sup>3</sup>,  
J. Ramirez-Rico<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Россия

<sup>2</sup>НИУ ИТМО, Санкт-Петербург, 198205, Россия

<sup>3</sup>Dpto Fisica de la Materia Condensada-ICMS, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

\*e-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru, orlova.t@mail.ioffe.ru

**Аннотация.** С использованием прецизионной интерферометрической методики измерены деформационные характеристики и прочность при одноосном сжатии биоуглеродного материала на основе бука, частично графитизированного в результате применения Ni-содержащего катализатора в процессе карбонизации при различных температурах. Показано, что при комнатной температуре прочность и величина неупругой деформации в момент разрушения имеют провал в области температур карбонизации 1200-1500 °С, который не наблюдается для образцов, карбонизированных без катализатора. Кривые деформации состоят из малых скачков, соответствующих перемещениям на нанометровом уровне 4-7 и 100-150 nm, а также на микрометровом уровне размером 1-3 μm. Обнаружено влияние катализатора на размеры нанометровых скачков и количество микрометровых скачков.

Полученные результаты сравниваются с опубликованными ранее измерениями упругих свойств и внутреннего трения этих материалов, а также с измерениями прочности и характеристик деформации биоуглеродного материала на основе бука, карбонизированного без катализатора.

## 1. Введение

Биоуглеродные монолитные материалы, получаемые путем пиролиза дерева различных пород, привлекают внимание благодаря сочетанию многоуровневой взаимосвязанной системы пор с достаточно жестким протяженным каркасом, что обуславливает их высокую тепло- и электропроводность, которую можно использовать в электрохимических конденсаторах, устройствах для сохранения запасов водорода, для сепарирования и др. Исследования структуры биоуглеродных материалов показало, что одной только тепловой обработкой в процессе карбонизации нельзя достичь упорядоченной объемной структуры графита. Материал представляет собой аморфную матрицу с мелкими, не определяемыми рентгеновским методом, нанокристаллами. Для получения упорядоченных структур используются различные катализаторы, содержащие переходные металлы (Ni, Fe, Co, Cu) [1, 2]. В [2] было показано, что полученные при пиролизе с катализатором частично графитизированные биоуглеродные образцы имеют более высокую теплопроводность, чем аналогичные с аморфной матрицей.

Работы, в которых изучаются механические свойства биоуглеродных материалов, крайне немногочисленны. В [3, 4] были исследованы упругие свойства, прочность и микропластичность биоуглеродных материалов на основе бука, полученных без катализатора и имеющих разные температуры карбонизации  $T_{carb}$  (от 600 до 1600 °C), а в [5] приведены характеристики упругих свойств аналогичных биоуглеродов, полученных карбонизацией с Ni-содержащим катализатором. Оказалось, что для последних модуль упругости в интервале температур карбонизации 1200-1400 °C резко уменьшается и только к  $T_{carb} = 1600$  °C приближается к значениям модуля упругости образцов, карбонизация которых проходила без катализатора. Эффект объяснялся в [5] конкуренцией процессов образования в аморфной фазе мелких нанокристаллов, присутствие которых увеличивает модуль упругости, и формированием более крупных частиц глобулярного графита, возникновению которых способствует катализатор. Поскольку в [4] было показано, что ход зависимости прочности от  $T_{carb}$  при одноосном сжатии в определенном диапазоне изменения  $T_{carb}$  близок к аналогичной зависимости для модуля упругости, то представляется важным измерить характеристики прочности и деформации образцов биоуглеродных материалов, карбонизация которых проходила с Ni-содержащим катализатором.

В настоящей работе исследована прочность и характеристики неупругой деформации при одноосном сжатии образцов биоуглерода на основе бука, карбонизированного с использованием Ni-содержащего катализатора при различных температурах карбонизации.

## 2. Образцы и экспериментальная методика

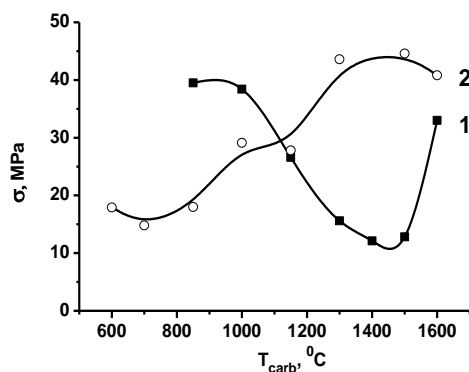
Образцы биоуглерода, полученного карбонизацией дерева бука (*Fagus sylvatica*) при температурах карбонизации  $T_{carb}$  в интервале 850 – 1600 °C в присутствии Ni-содержащего катализатора (раствора нитрата никеля  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  в изопропанол), подвергались одноосному сжатию при комнатной температуре. Методика карбонизации с Ni-содержащим катализатором подробно описана в [5, 6]. Испытывались образцы в форме параллелепипеда с размерами 3x3x6 mm, ориентированные длинной стороной и направлением приложенной силы параллельно волокнам в исходной структуре дерева, т.е. направлению пор или пустых каналов в структуре монолитного биоуглеродного образца. Как и в работе [4], использовалось ступенчатое нагружение с 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 100 Hz. Ступенчатые кривые напряжение-деформация ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) и деформация-время ( $\epsilon$ - $t$ ) аппроксимировали плавными кривыми, по которым определяли разрушающее напряжение (прочность  $\sigma_f$ ) и предельную деформацию в момент разрушения: упругую ( $\epsilon_{elast}$ ), неупругую ( $\epsilon_{inelast}$ ) и полную ( $\epsilon_{total}$ ). Прецизионное измерение скорости деформации интерференционной методикой 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 [4] для аналогичных образцов, карбонизация которых производилась без катализатора. В [4, 5] более подробно описана методика приготовления образцов, в [4] также детально рассмотрены способы обработки экспериментальных интерферограмм, по которым были рассчитаны кривые деформации и характеристики скачков ее величины и скорости.

## 3. Результаты опытов и их обсуждение

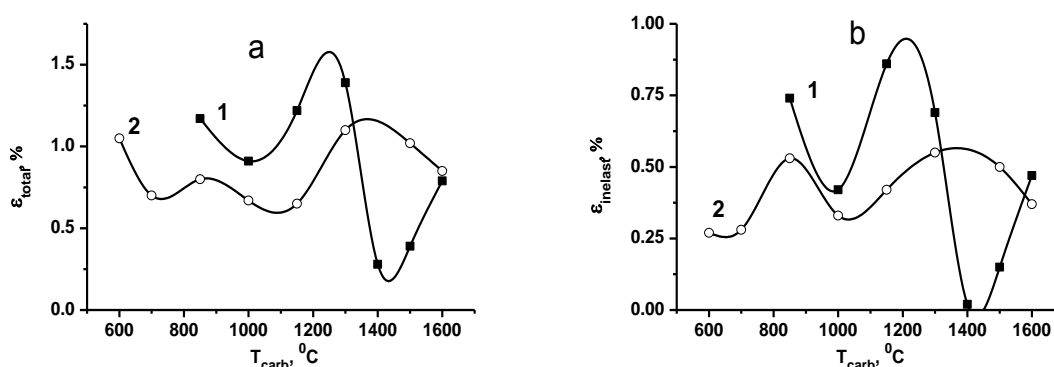
На Рис. 1 приведены зависимости прочности биоуглерода от температуры карбонизации, проведенной без катализатора и с Ni-содержащим катализатором.

Видно, что при сохранении интервала изменения прочности (10–45 МПа) катализатор существенно изменил ход этой зависимости. Вместо близкой к монотонной возрастающей кривой, наблюдается глубокий провал в области температуры карбонизации 1200 – 1500 °С. При  $T_{\text{carb}} < 1100$  °С карбонизация с катализатором упрочняет материал, при  $1200$  °С  $< T_{\text{carb}} < 1500$  °С – значительно уменьшает прочность, и только при  $T_{\text{carb}} = 1600$  °С наблюдается сближение прочности биоуглеродных образцов, полученных с катализатором и без него.



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

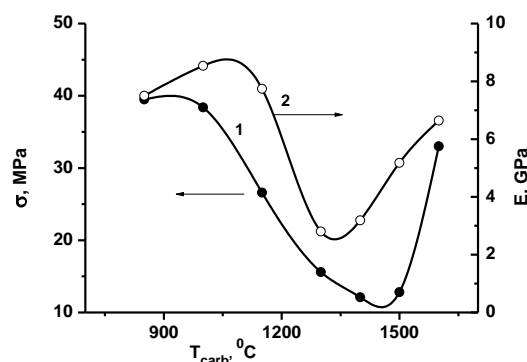
Характерно, что примерно в той же области, где обнаружено уменьшение прочности, происходит резкое уменьшение деформации в момент разрушения, как полной, так и особенно неупругой (Рис. 2, a,b). Последняя для образцов с  $T_{\text{carb}} = 1400$  °С становится близкой к нулю, т.е. происходит еще большее «охрупчивание» изначально хрупких образцов. Зависимости деформации в момент разрушения от  $T_{\text{carb}}$  ведут себя так же, как и прочность: при низких  $T_{\text{carb}}$  деформация выше у образцов с катализатором, затем наблюдается обратное соотношение деформаций, и при  $T_{\text{carb}} = 1600$  °С наблюдается сближение деформаций в момент разрушения для биоуглеродных образцов, полученных с катализатором и без него.



**Рис. 2.** Зависимость полной (a) и неупругой (b) деформации к моменту разрушения образцов биоуглерода от температуры карбонизации.

Карбонизация с Ni-содержащим катализатором (1) и без катализатора (2).

Сравнение поведения прочности и модуля упругости (результаты определения модуля упругости взяты из [5]) показывает, что и на зависимости модуля упругости от температуры карбонизации для образцов, карбонизация которых проходила с катализатором (Ni), также имеют провал в той же области температур (Рис. 3).



**Рис. 3.** Сравнение зависимостей прочности (1) и модуля упругости (2) от температуры карбонизации для образцов биоуглерода при их карбонизации в присутствии катализатора (Ni). Кривая 2 – данные работы [5].

Рост прочности при увеличении температуры карбонизации связывался в [3] со структурой материала, которая представляет собой комбинацию аморфной и нанокристаллической фаз, причем доля последней возрастает с ростом температуры карбонизации. Как показано в [5, 6], Ni-содержащий катализатор способствует формированию кристаллической графитовой фазы, что может подавлять развитие нанокристаллической фазы. Таким образом, в результате карбонизации с Ni-содержащим катализатором в структуре появляются три фазы. Увеличение доли глобулярного графита приводит к задержке в развитии нанокристаллической фазы и, как следствие, к уменьшению модуля упругости и возрастанию величины упругих деформаций на уровне  $\varepsilon \sim 10^{-7}$  [5]. При механическом нагружении (сжатии), где уровень 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, то прочность падает. Очевидно, наблюдаемое уменьшение и прочности, и модуля упругости в рассматриваемых образцах существенно только для узкой области температур карбонизации. При дальнейшем повышении  $T_{carb}$  превалирующим становится влияние, как на модуль упругости, так и на прочность, увеличения концентрации кристаллической фазы. Следовательно, при карбонизации древесного биоуглерода на основе бука в присутствии Ni-содержащего катализатора достижение относительно высокой прочности происходит не только при повышенных температурах карбонизации ( $T_{carb} \sim 1600$  °C), что наблюдалось также при карбонизации без катализатора, но и при более низких температурах карбонизации ( $T_{carb} = 850 - 1000$  °C). Возможно, это связано с упрочняющим действием, оказываемым зарождающимися мелкими глобулами кристаллического графита или сферами графена, которые были обнаружены при рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследованиях [6].

Полученная в работе зависимость деформации от температуры карбонизации существенно отличается от ее оценки по амплитудной зависимости модуля упругости в [5]. Например, в [5] максимальная деформация обнаружена для образцов с  $T_{carb} = 1300 - 1400$  °C, а по нашим данным для образцов с  $T_{carb} = 1400$  °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 способствует разрушению, так и позитивным - деформация

приводит к релаксации, т.е. снижению локальных напряжений и замедлению разрушения. В этом смысле совсем малые деформации, оценка которых производилась по дефекту модуля, приводят к росту локальных напряжений, которые не релаксируют на последующих стадиях деформации.

Измерения скачков деформации на микро- и нанометровом уровнях показало, что влияние катализатора слегка уменьшило число, но не изменило величину микрометровых скачков (скачки 1-3  $\mu\text{m}$  у образцов с Ni-содержащим катализатором и без него) и снизило величину нанометровых скачков, как малых (4-7 nm против 8-10 nm), так и больших (100-150 nm против 150-200 nm). Из полученных 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 [7, 8], можно высказать следующие предположения о характере неупругой деформации в рассматриваемых биоуглеродных материалах. Поскольку общим элементом структуры для биоуглерода, карбонизированного с катализатором и без него, является пористая аморфная фаза, то можно полагать, что микрометровые скачки деформации определяются ее структурой, не зависящей от действия катализатора. Величина нанометровых скачков уменьшается под влиянием катализатора, возможно, потому, что они зарождаются вблизи границы аморфной фазы и глобулярного графита. Меньшим размером нанометровых скачков деформации можно объяснить и уменьшение числа состоящих из них микрометровых скачков.

В заключение следует отметить, что при благоприятном воздействии Ni-содержащего катализатора на теплопроводность биоуглеродных материалов может наблюдаться снижение прочности и величины неупругой деформации в момент разрушения в некоторой области температур карбонизации. Чтобы избежать уменьшения прочности исследованных в настоящей работе частично графитизированных биоуглеродных материалов на основе бука достаточно проводить их карбонизацию при температуре не ниже 1600 °С.

*Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-00437-а и 14-03-00496-а), программы Президиума РАН (П-20, программы развития Международных научных подразделений Университета ИТМО и Junta de Andalucía, Spain (грант P09-TEP-5152).*

## Литература

- [1] M.T. Johnson, K.T. Faber // *Journal of Materials Research* **26(1)** (2011) 18.
- [2] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber // *Composites: Part A* **53** (2013) 182.
- [3] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico // *Физика Твердого Тела* **55** (2013) 1771.
- [4] В.В. Шпейзман, Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico // *Физика Твердого Тела* **56** (2014) 522.
- [5] Т.С. Орлова, Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez // *Физика Твердого Тела* **57** (2015) (в печати).
- [6] A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández // *Journal of Materials Science* **49** (2014) 7688.
- [7] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов // *Физика Твердого Тела* **46** (2004) 1991.
- [8] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.С. Смолянский, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов // *Физика Твердого Тела* **52** (2010) 1837.

## INFLUENCE OF CATALYTIC GRAPHITIZATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF CARBONIZED BIOCARBON

V.V. Shpeizman<sup>1\*</sup>, T.S. Orlova<sup>1,2</sup>, B.I. Smirnov<sup>1</sup>, A. Gutierrez-Pardo<sup>3</sup>, J. Ramirez-Rico<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021, Russia

<sup>2</sup>ITMO University, St. Petersburg, 198205, Russia

<sup>3</sup>Dpto Fisica de la Materia Condensada-ICMS, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

\*e-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru, orlova.t@mail.ioffe.ru

**Abstract.** The uniaxial compression strength and the deformation characteristics of beech-derived biocarbon, partially graphitized by the use of Ni-catalyst in the process of carbonization at different temperatures, have been measured using high-precision interferometry. It has been shown that the room temperature strength and the value of inelastic strain at the fracture point are very low for the carbonization temperature range of 1200-1500 °C. The curves of deformation consist of small jumps corresponding to displacements of 4-7 and 100-150 nm at the nanometer level, as well as to displacements of 1-3 μm at the micrometer level. The influence of the catalyst on the values of nanometer jumps and the number of micrometer ones have been observed.

The results obtained are compared with previously published measurements of the elastic properties and the internal friction of this material and with the strength and strain characteristics of the beech-derived biocarbon carbonized without a catalyst.

### Acknowledgments

*This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no.12-08-00437-a and 14-03-00496-a), the Presidium of the Russian Academy of Sciences (program P-20), program to promote international scientific departments of the ITMO University, and Junta de Andalucia (Spain) (grant P09-TEP-5152).*

### References

- [1] M.T. Johnson, K.T. Faber // *Journal of Materials Research* **26(1)** (2011) 18.
- [2] M.T. Johnson, A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber // *Composites: Part A* **53** (2013) 182.
- [3] B.K. Kardashev, T.S. Orlova, B.I. Smirnov, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico // *Physics of the Solid State* **55(9)** (2013) 1884.
- [4] V.V. Shpeizman, T.S. Orlova, B.K. Kardashev, B.I. Smirnov, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico // *Physics of the Solid State* **56(3)** (2014) 538.
- [5] T.S. Orlova, B.K. Kardashev, B.I. Smirnov, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico, J. Martinez-Fernandez // *Physics of the Solid State* **57** (2015) (in press).
- [6] A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández // *Journal of Materials Science* **49** (2014) 7688.
- [7] N.N. Peschanskaya, V.V. Shpeizman, A.B. Sinani, B.I. Smirnov // *Physics of the Solid State* **46(11)** (2004) 2058.
- [8] N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, V.V. Shpeizman, A.S. Smolyanskii, A.S. Shvedov, V.G. Cheremisov // *Physics of the Solid State* **52(9)** (2010) 1972.