УДК 661.666.2

О.А. Гутніченко, к.т.н., доц.
Житомирський державний технологічний університет
Л.Р. Вишняков, д.т.н., проф.
Л.М. Переселенцева, д.т.н.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

МІКРОСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНІЗОВАНОЇ ТА ГРАФІТИЗОВАНОЇ ДЕРЕВИНИ

Представлені результати електронно-мікроскопічних та рентгенофазових досліджень карбонізованої та графітизованої деревини. Проаналізовані особливості формування структури на різних етапах температурної обробки сировини. Представлені рекомендації щодо підвищення якості графітів, отриманих шляхом графітизації природних матеріалів.

Вступ. Значна кількість публікацій за останні роки присвячена дослідженню структурних особливостей та фізико-хімічних властивостей різноманітних вуглецевих матеріалів, виготовлених шляхом карбонізації та графітизації різних природних (зокрема рослинного походження) матеріалів, які є потенційним джерелом вуглецю з різними алотропними модифікаціями. Як правило, у якості вихідної сировини рослинного походження для подальшої карбонізації використовуються такі матеріали як деревина, солома, шкаралупа від різних горіхів, оболонки зерен злаків та ін., тобто такі матеріали, що, у більшості випадків, класифікуються як такі, що не використовуються у технологічному процесі та/або є відходами виробництва. Таким чином подальша карбонізація вказаних матеріалів є альтернативним, ефективним, екологічно чистим методом для їх утилізації, з однієї сторони, а з іншої – з'являється можливість виробництва штучних графітів шляхом графітизації отриманих вуглецевих матеріалів.

Основні напрямки використання карбонізованих та/або графітизованих матеріалів це виробництво сорбентів, так званих ПВМ (пористих вуглецевих матеріалів), зокрема активованого вугілля, завдяки особливостям їх мікроструктури та високим сорбційним характеристикам. Наприклад, при карбонізації деревини (японський кедр) при температурах 600–1600 °С, при різних схемах карбонізації, питома площа поверхні коливалась у межах від 26,5 до 639 $м^2/г$, загальний об'єм пор від 0,017 до 0,3 мл/г, середній діаметр пор від 2,86 до 1,7 нм [1]. В цій же роботі авторами визначено, що розроблені матеріали достатньо ефективно можуть використовуватись для адсорбції ртуті та йоду. При карбонізації суміші "целюлоза–лігнін–ксилан (геміцелюлоза)" у різних співвідношеннях авторами [2] розроблений активований вуглець із наступними характеристиками: питома площа поверхні – від 394 до 260 $м^2/г$, загальний об'єм пор від 0,195 до 0,116 мл/г (мезопори 0,043–0,008 мл/г, мікропори 0,152–0,108 мл/г), середній діаметр пор від 1,99 до 1,77 нм.

Наступним перспективним напрямком використання продуктів карбонізації та графітизації природних матеріалів є розробка вуглецевих наповнювачів для електропровідних композитів з різними матеріалами матриць. Ефективність використання карбонізованої сировини, зокрема деревини, у якості електропровідного наповнювача підтверджується швидким спаданням електричного опору у межах температур карбонізації вище 600 °С. Згідно з даними, представленими у [3], у межах температур від 600 до 800 °С електричний опір зменшується від 10^{12} до ~10^1 Ом·см. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 1200 °С електричний опір зменшується до 10^0–10^{-1} Ом·см. Зростання електричної провідності супроводжується і безпосередньо пов'язане із зростанням вмісту як аморфного, так і мікро- та наноструктурованого вуглецю, наприклад, мікро- та нановолокна, оніони (onion) [4], елементи графітових та алмазних структур [5, 6], які формуються при карбонізації у межах температур 600–800 °С.

Таким чином, наступною, надзвичайно актуальною та перспективною на сьогодні **задачею** є розробка електропровідних наноструктурованих вуглецевих наповнювачів шляхом карбонізації та графітизації сировини природного походження, зокрема деревини, особливості продуктів карбонізації якої досліджуються в представленій статті.

Матеріали та методи дослідження.

Сировина та отримання карбонізованих та графітизованих матеріалів

У представленій роботі у якості вихідної сировини використовувалась тирса сосни звичайної (Pinus sylvestris). Після висушування при температурі ~100 °С протягом 24 годин у сушильній шафі сировина піддавалась карбонізації та графітизації у електричній лабораторній печі при температурах 800, 2000 та 2200 °С у атмосфері аргону. Швидкість нагрівання до бажаної температури становила ~5 °С/хв. При досягненні необхідної температури сировина витримувалася у печі протягом 30 хвилин і потім самостійно охолоджувалась у атмосфері аргону. Після охолодження до кімнатної температури

© О.А. Гутніченко, Л.Р. Вишняков, Л.М. Переселенцева, 2009

здійснювалося молоття вуглецевого матеріалу у аттриторі протягом 0,5–2 годин. Підготовка вихідних та отримання вуглецевих матеріалів здійснювалася у лабораторії відділу композиційних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Рентгенофазовий аналіз та електронно-мікроскопічні дослідження[1]

Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою CuKα випромінення з режимами генератора рентгенівських променів – напруга 40 кВ та струм 30 мА. Спектри записувалися в автоматичному режимі за допомогою комп'ютера. Аналіз дифракторам проводився за допомогою програми "Match!" компанії Crystal Impact та баз даних PDF2, AMCSD та COD.

Скануюча електронна мікроскопія проводилась за допомогою ESEM Philips XL30-FEG та XL30S. Для збільшення контрасту зразок у вигляді порошку фіксувався за допомогою срібного клею. Режими спостереження: за допомогою вторинних електронів прискорююча напруга становила 10–15 кВ для вторинних та 20–30 кВ для зворотно-відбитих електронів.

Отримані результати.

Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків

Криві інтенсивності при дифракції на карбонізованих та графітизованих матеріалах представлені на рис. 1. Дифрактограми показують, що при температурі карбонізації 800 °С отриманий матеріал є фактично аморфним і спостерігаються лише незначна кількість графіту, про що свідчить наявність розмитих піків в околиці кутів 2θ–26° та 43°. Поява строгих піків в діапазоні кутів 26,38–26,6° при обробці деревини з температурами 2000 та 2200 °С свідчить про зростання кількості графіту при підвищенні температури карбонізації, подібні результати отримані авторами [3].

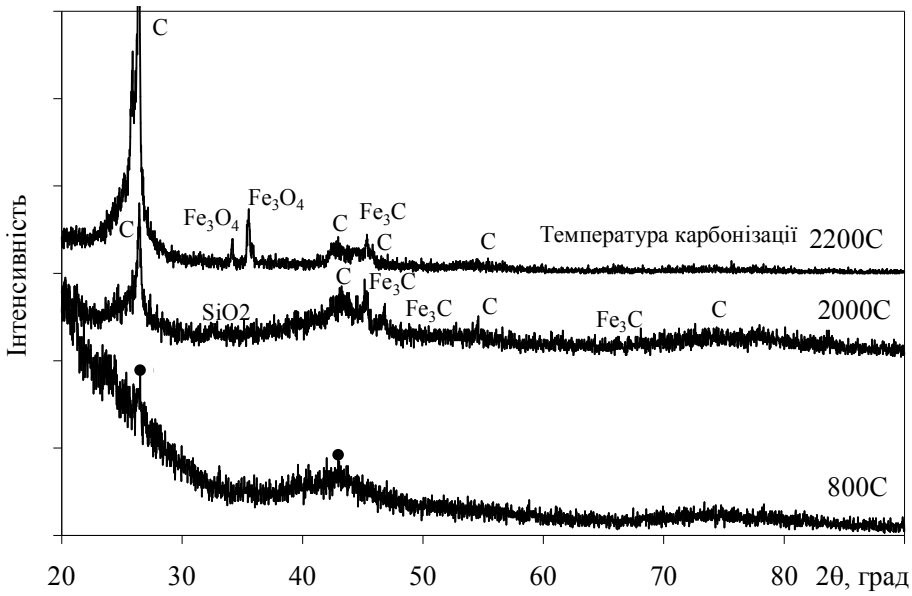


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми карбонізованої та графітизованої деревини

Наявність деякої кількості сполук заліза та кремнію пов'язана із особливостями використовуваної сировини та методами її хімічної обробки. Сполуки заліза використовувалися як каталізатор процесу графітизації.

Обробка отриманих дифрактограм полягала у проведенні ліній фону та контуру дифракційних максимумів (002) та (10). Із експериментального профілю максимума (002) вибирали виправлений симетричний профіль, далі згідно з його кутовим розміщенням за формулою Вульфа-Брега розраховували міжшарову відстань d_{002} (нм):

$$n\lambda = 2d\cos(\theta), \qquad (1)$$

де n – порядок відбивання; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм ($\lambda = 1{,}54051$ Å); θ – кут відбивання.

Розміри кристалітів L_a та L_c визначимо відповідно за формулами Уорена та Селякова-Шеррера [7]

$$L_a = \frac{1{,}84\lambda}{B_{10}\cos(\theta_{10})}, \qquad (2)$$

[1] Експериментальні дослідження проводилися у Інституті сучасних матеріалів імені Ф.Зерніке університету міста Гронінген (Королівство Нідерланди) на кафедрі прикладної фізики факультету математики та природничих наук під керівництвом проф. Jeff T.M. DeHosson за підтримки проекту Coimbra Group Hospitality Scheme (Бельгія).

$$L_c = \frac{0{,}9\lambda}{B_{002}\cos(\theta_{002})}, \qquad (3)$$

де B_{10} та B_{002} – півширини дифракційних максимумів (10) та (002) на їх піввисоті; θ_{10} та θ_{002} – величини кутів відбивання при максимумах (10) та (002) відповідно.

Ступінь просторової впорядкованості кристалітів визначали як відношення висоти рефлексу (002) h до його півширини l. Кількість шарів у пакеті визначаємо за формулою

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} + 1.$$

Результати розрахунків представлені у таблиці.

Таблиця

Рентгеноструктурні параметри зразків

Карбонізація, °С	d_{002}, нм	L_c, нм	L_a, нм	n	h/l	ρ, г/см^3
800	0,46764	2,047	6,561	5	–	1,629
2000	0,33710	44,110	12,478	132	15,5	2,260
2200	0,33785	45,330	27,752	135	41,3	2,255

Щільність упаковки кристалітів визначали згідно з формулою [7]

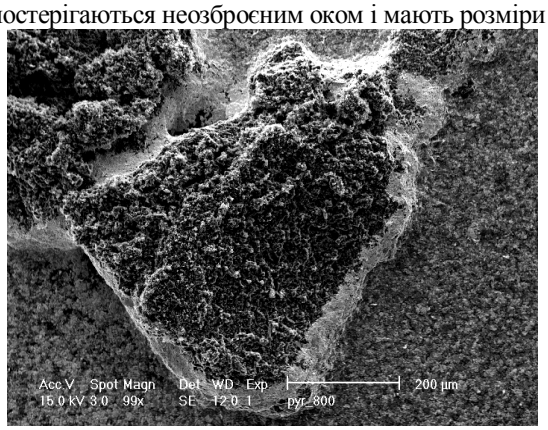
$$\rho = \frac{0{,}762}{d_{002}}.$$

Скануюча електронна мікроскопія

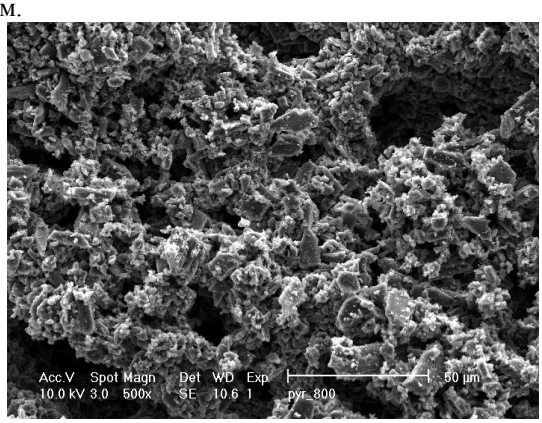
Результати спостережень зразків карбонізованих при 800 та 2000 °С та помелу 2 год. та 0,5 год. відповідно представлені на рис. 2 та 3. Аналіз отриманих мікрофотографій показав, що карбонізована при 800 °С деревина має високопористу структуру з розмірами частинок близько 200–300 мкм. Такі частинки є високопористими агломератами з частинками аморфного вуглецю, що мають розміри близько 1–2 мкм (рис. 2). Утворення такої структури пов'язано, на нашу думку, із сумісним впливом як піролізу сировини, так і подрібнення карбонізованої сировини у млині.

При тривалості помелу 0,5 год. карбонізована сировина, як показали результати досліджень, значною мірою зберігає структуру деревини. На рис. 3 при збільшенні у 100 разів спостерігається пластинчаста структура частинок порошку із характерною для деревини фактурою. Товщина пластинок варіюється у межах від 20 до 150 мкм. При збільшенні у 4000 та 8000 разів помітна значна кількість мікроволокон, діаметр яких приблизно рівний 1 мкм.

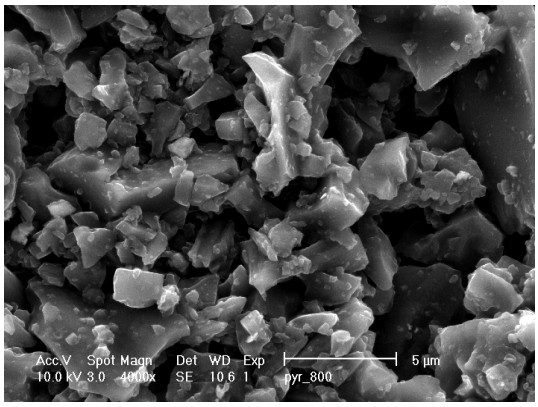
При подальшому збільшенні до 64000 разів вказаних мікроволокон можна побачити, що вони складаються із зміщених однин відносно одного ланок довжиною близько 1 мкм, які, в свою чергу, мають лускоподібну структуру (рис. 3, *г*, лівий верхній куток). Форма луски певною мірою нагадує графітові пластівці, хоча таке ствердження потребує додаткового дослідження. Хоча дифрактограми показують наявність кристалів графіту у матеріалі, швидше за все розмір кристалітів занадто малий, щоб їх побачити при такому збільшенні. Таким чином і волокна, і оточуючий їх матеріал матимуть аморфну структуру із включеннями кристалітів графіту з розмірами до 400 нм. Картина різко змінюється при розгляді мікрофотографій матеріалів, графітизованих при температурі 2200 °С (рис. 4), у яких частинки графіту спостерігаються неозброєним оком і мають розміри до 1 мм.



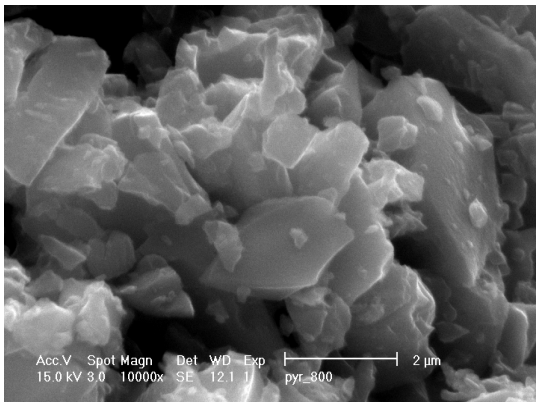
а)



б)

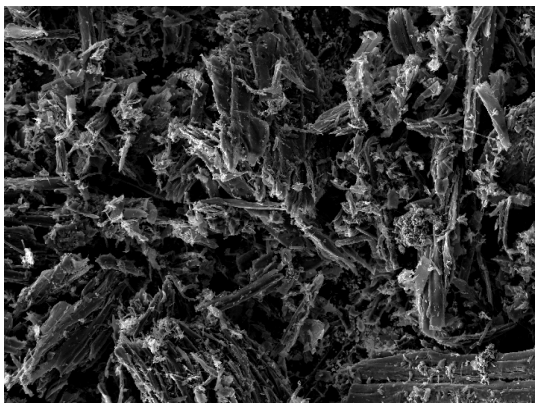


в)

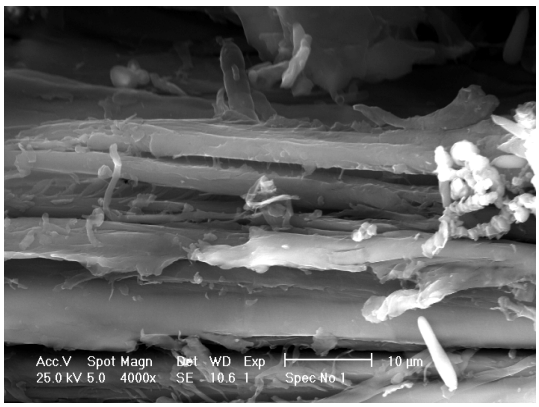


г)

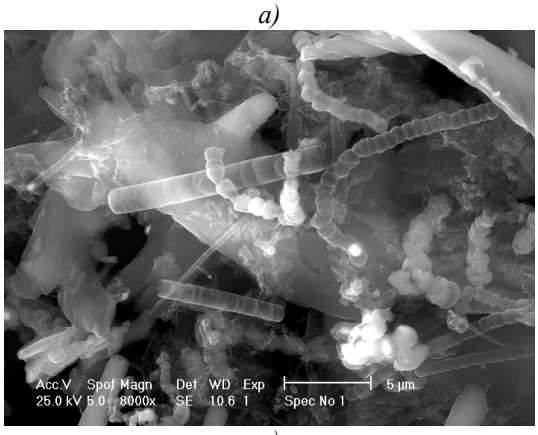
Рис. 2. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 800 °С та помелу протягом 2 год. (а – ×100, б – ×500, в – ×4000, г – ×10000)



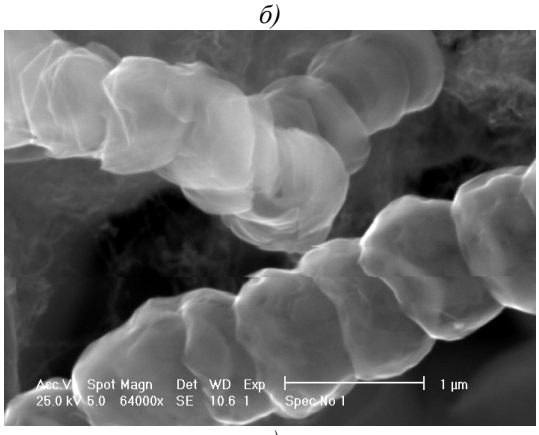
а)



б)

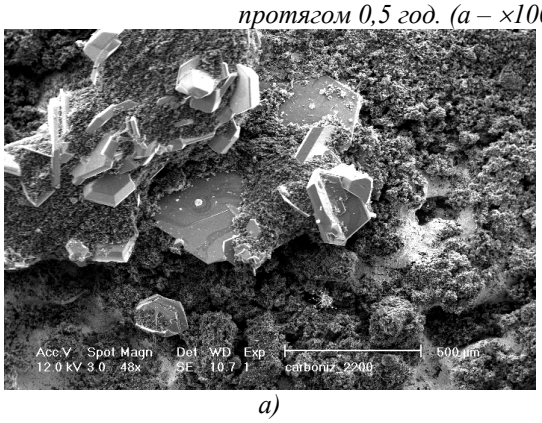


в)

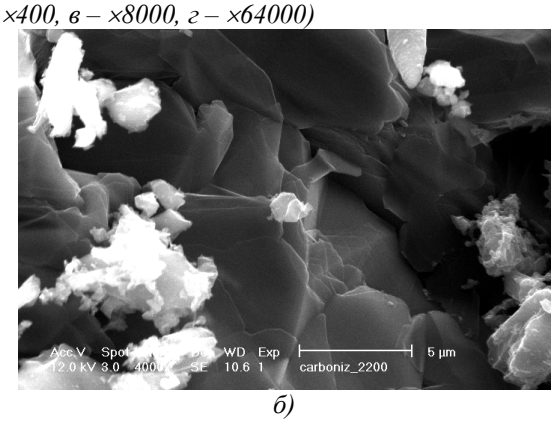


г)

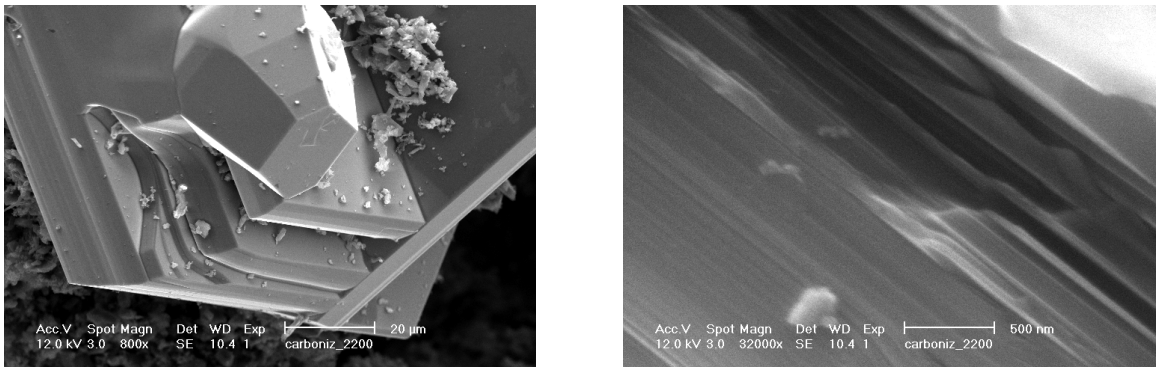
Рис. 3. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 2000 °С та помелу протягом 0,5 год. (а – ×100, б – ×400, в – ×8000, г – ×64000)



а)



б)



в) *г)*

Рис. 4. Мікрофотографії деревини
після карбонізації при 2200 °С (а – ×48, б – ×4000)

Зауважимо, що, окрім кристалів графіту, графітові "пластівці" спостерігаються на мікрофотографіях при збільшеннях аж до 60000 разів (мікрофотографія із збільшенням в 4000 разів представлена на рис. 4, *б*), що підтверджує рентгеноструктурні дані, які представлені вище.

Частинки графіту мають пластинчату структуру, товщина пластинок 2–6 мкм, та форму неправильних многогранників, грані яких характеризують базові площини кристалів графіту.

На основі отриманих результатів можна зробити певні **висновки** щодо механізмів проходження процесів карбонізації та графітизації досліджуваних матеріалів.

Згідно з [8] процес карбонізації деревини при температурах нижчих від 800 °С відбувається наступним чином. Спочатку проходить термічне руйнування целюлози і при досягненні температури значення 300 °С утворюються карбонільні групи, що, на нашу думку, є ранньою стадією карбонізації. Наступним етапом є зникнення карбонільних груп за рахунок утворення подвійних зв'язків та ароматичних кілець. В подальшому, при підвищенні температури до 600 °С, відбувається дегідратація та, як свідчать рентгеноструктурні дані, збільшення вмісту вуглецю одночасно із поступовим зменшенням ароматичних кілець.

За допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії авторами [8] виявлено, що з підвищенням температури в межах від 800–1000 °С до 1800 °С вміст "ароматичного" вуглецю зростає. Це підтверджується зокрема результатами рентгеноструктурного аналізу, наприклад, в роботах [8, 9] та інших, а саме наявністю рефлексу значної інтенсивності при температурах вище 1800 °С. Отримані дані передбачали, що зменшення ароматичних кілець розпочиналося при температурах вище 800 °С та була сформована структура системи π-електронів, хоча це не призводить до покращення графітизації коксу. При температурах вище 1800 °С ущільнені ароматичні кільця у коксі змінювалися, утворюючи структуру графіту. Описаний механізм піролізу та карбонізації деревини (целюлози) підтверджується дослідженнями, представленими у [10, 11].

Відносно ж процесу графітизації такої однозначності на сьогодні немає. Автори ряду робіт вважають, що у матеріалах, які піддаються графітизації, на початковій стадії піролізу виникають відносно великі області впорядкованості, які можуть мати мозаїчну структуру. Окремі мозаїки утворюються із майже паралельно розміщених пакетів із турбостратною структурою, що розділені незначними ділянками аморфного вуглецю. Реальні значення середніх діаметрів цілих мозаїк більший, ніж визначені рентгенівськими методами середні значення діаметрів шарів. Графітизація вуглецевмісних матеріалів полягає головним чином у розвитку та вдосконаленні структури всередині таких мозаїк. Згідно з такою моделлю у матеріалах, що добре піддаються графітизації, всередині окремої мозаїки наявна висока орієнтація базових площин, що призводить до більш швидкого росту діаметрів шарів у процесі їх графітизації [12, 13].

Фактично всі наявні моделі процесу графітизації передбачають видалення специфічних дефектів у просторі між недосконалими елементарними шарами та перетворення їх внутрішньої структури. Таким механізмом цілком можна пояснити шарувату структуру кристалів графіту, що представлена на рис. 4, *в* та *г*.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Polido-Novicio L.*, *Hata T.*, *Kurimoto Y. et al.* Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process // Journal of Wood Science. – 2001. – № 47. – P. 48–57.
2. *Khemazi L.*, *Chetouani A.*, *Taouk B.*, *Capart R.* Production and characterization of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan // Powder Technology. – 2005. – № 157. – P. 48–56.
3. *Nishimiya K.*, *Hata T.*, *Ishihara Sh.* Mechanism and clarification of electrical conduction through wood charcoal // Wood Research. – 1995. – № 82. – P. 34–36.
4. *Hata T.*, *Imamura Y.*, *Kobayashi E.*, *Yamane K.*, *Kikushi K.* Onion-like graphitic particles observed in wood charcoal // Journal of Wood Science. – 2000. – № 46. – P. 89–92.
5. *Ishimaru K.*, *Vystavel T.*, *Bronsveld P.*, *Hata T.*, *Imamura Y.*, *De Hosson J.* Diamond and pore structure observed in wood charcoal // Journal of Wood Science. – 2001. – № 47. – P. 414–416.
6. *Hata T.*, *Vystavel T.*, *Bronsveld P.*, *De Hosson J.*, *Kikushi H. et al.* Catalytic carbonization of wood charcoal: graphite or diamond // Carbon. – 2004. – № 42. – P. 961–964.
7. *Медведева Е.Л.* Структурные характеристики пористых углеродных материалов, полученных из опавшей листвы / *Е.Л. Медведева, Ю.О. Лесишина*, *В.И. Каменев*, *Ю.О. Кулик*, *А.Ф. Дмитрук* // Наукові праці Донецького національного технічного університету / Хімія і хімічна технологія. – 2009. – № 13 (152). – С. 106–110.
8. *Nishimiya K.*, *Hata T.*, *Imamura Y.* Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Wood Science. – 1998. – № 44. – P. 56–61.
9. *Saito Y.*, *Arima T.* Growth of cone-shaped carbon materialinside the cell lumen by heat treatment of wood charcoal // Journal of Wood Science. – 2002. – № 48. – P. 451–454.
10. *Tang M.M.*, *Bacon R.* Carbonization of cellulose fibers – I Low Temperature pyrolysis // Carbon. – 1964. – № 2. – P. 211–220.
11. *Tang M.M.*, *Bacon R.* Carbonization of cellulose fibers – II Physical properties study // Carbon. – 1964. – № 2. – P. 221–225.
12. Искусственный графит / *В.С. Островский*, *Ю.С. Виргильев*, *В.И. Костиков*, *Н.Н. Шипков.* – М. : Металлургия, 1986. – 272 с.
13. *Соседов В.П.* Графитация углеродистых материалов / *В.П. Соседов, Е.Ф. Чалых*. – М. : Металлургия, 1986. – 272 с.

ГУТНІЧЕНКО Олександр Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:
– нові вуглецеві матеріали на основі природної сировини;
– електропровідні композиційні матеріали на основі нановуглецевих наповнювачів.

ВИШНЯКОВ Леон Романович – доктор технічних наук, завідувач відділу композиційних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Наукові інтереси:
– вуглецеві матеріали;
– наноструктуровані композиційні матеріали.

ПЕРЕСЕЛЕНЦЕВА Людмила Миколаївна – доктор технічних наук, завідувач лабораторії Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Наукові інтереси:
– нові вуглецеві матеріали на основі природної сировини;
– наноструктуровані композиційні матеріали.

Подано 10.12.2009

Гутніченко О.А., Вишняков Л.Р., Переселенцев Л.М. Мікроструктурні особливості вуглецевих матеріалів на основі карбонізованої та графітизовнаої деревини
Гутниченко А.А., Вишняков Л.Р., Переселенцева Л.Н. Микроструктурные особенности углеродных материалов на основе карбонизированной и графитизированной древесины
Gutnichenko O.A., Vishniakov L.R., Pereselentseva L.M. Microstructural features of carbon materials based on the carbonized and graphitized wood

УДК 661.666.2

Микроструктурные особенности углеродных материалов на основе карбонизированной и графитизированной древесины / А.А. Гутниченко, Л.Р. Вишняков, Л.Н. Переселенцева

Представлены результаты электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследований карбонизированной и графитизированной древесины. Проанализированы особенности формирования структуры на разных этапах температурной обработки сырья. Представлены рекомендации, относительно повышения качества графитов полученных с помощью графитизации природных материалов.

УДК 661.666.2

Microstructural features of carbon materials based on the carbonized and graphitized wood / O.A. Gutnichenko, L.R. Vishniakov, L.M. Pereselentseva

The results of electron microscopic and x-ray diffraction researches of carbonized and graphitized wood are presented. The features of the wood charcoal structure generation on the different stage of row material's heat treatment were analyzed. The recommendations relative to the increasing of a graphite quality which was made by the natural materials graphitization were afforded.