

УДК 661.666.2

Л.Р. Вишняков, д.т.н., проф.

Л.Н. Переселенцева, д.т.н.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

О.А. Гутніченко, к.т.н., доц.

Житомирський державний технологічний університет

**ЕЛЕКТРОННОМІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ
КАРБОНІЗОВАНОЇ ТА ГРАФІТИЗОВАНОЇ ДЕРЕВИНИ**

Представлено результати електронномікроскопічних досліджень карбонізованої та графітизованої деревини. Проаналізовані особливості структури матеріалу при різних температурах обробки сировини 800, 2000 та 2200 °С. Визначені основні характеристики структури отриманого матеріалу.

Вступ. Основними напрямками використання карбонізованих та/або графітизованих матеріалів є 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 м²/г, загальний об'єм пор – від 0,017 до 0,3 мл/г, середній діаметр пор – від 2,86 до 1,7 нм [1]. У 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 м²/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 як електропровідного наповнювача, підтверджується швидким спаданням електричного опору в межах температур карбонізації вище 600 °С. Згідно з даними, представленими у [3], у межах температур від 600 до 800 °С електричний опір зменшується від 10¹² до ~10¹ Ом·см. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 1200 °С електричний опір зменшується до 10⁰–10⁻¹ Ом·см. Зростання електричної провідності супроводжується і безпосередньо пов'язане зі зростанням вмісту як аморфного, так і мікро- та наноструктурованого вуглецю, наприклад, мікро- та нановолокна, оніони (опіон) [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 як вихідна сировина використовувалась тирса сосни звичайної (*Pinus sylvestris*). Після висушування за температури ~100 °С протягом 24 год. у сушильній шафі сировина піддавалась карбонізації та графітизації в електричній лабораторній печі при температурах 800, 2000 та 2200 °С в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання до бажаної температури становила ~5 °С/хв. При досягненні необхідної температури сировина витримувалась у печі протягом 30 хвилин і потім самостійно охолоджувалась в атмосфері аргону. Після охолодження до кімнатної температури здійснювалося молоття вуглецевого матеріалу в атриторії протягом 0,5–2 год. Підготовка вихідних та отримання вуглецевих матеріалів здійснювалася у лабораторії відділу композиційних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Рентгенофазовий аналіз та електронномікроскопічні дослідження¹. Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою CuK α -випромінювання з режимами генератора рентгенівських променів – напруга 40 кВ та струм 30 мА. Спектри записувалися в автоматичному режимі за допомогою комп'ютера. Аналіз дифрактором проводився за допомогою програми "Match!" компанії Crystal Impact та баз даних PDF2, AMCSO та COD.

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

© Л.Р. Вишняков, Л.Н. Переселенцева, О.А. Гутніченко, 2010

Растрова 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.

Для спостереження за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії зразки готувалися шляхом нанесення краплини суміші меленого карбонізованого матеріалу з ізопропіловим спиртом на сітку, яка в подальшому кріпилася до тримача зразків мікроскопа. Спостереження проводилися за допомогою мікроскопів TEM JEOL 4000 EX/II та JEOL 2200 EX з напругою прискорення електронів 400 та 200 кВ.

Отримані результати.

Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків. Отримані дифрактограми [7] показують, що при температурі карбонізації 800 °С отриманий матеріал є фактично аморфним і спостерігається лише незначна кількість графіту, про що свідчить наявність розмитих піків в околиці кутів 20–26° та 43°. Поява строгих піків у 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].

Наявність деякої кількості сполук заліза та кремнію пов’язана з 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). З експериментального профілю максимуму (002) вибирали виправлений симетричний профіль, далі згідно з його кутовим розміщенням за формулою Вульфа–Брега розраховували міжплощинну відстань d_{002} (нм) [7]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta),$$

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

Ступінь просторової впорядкованості кристалітів визначали як відношення висоти рефлексу (002) h до його півширини l [8]. Результати розрахунків представлено у таблиці.

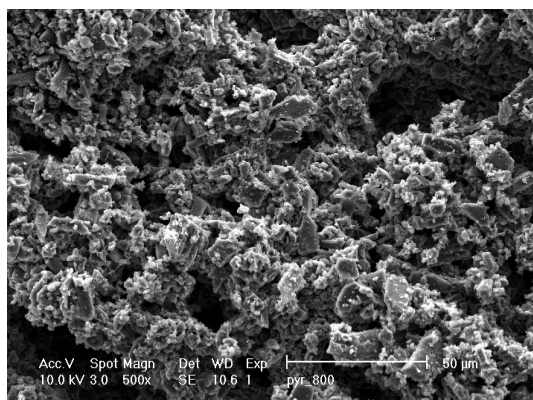
Таблиця 1

Рентгеноструктурні параметри зразків

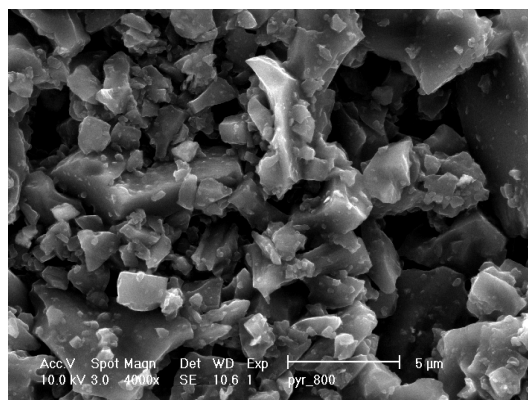
Карбонізація, °С	d_{002} , нм	h/l
800	–	–
2000	0,337	15,5
2200	0,338	41,3

Растрова електронна мікроскопія. Результати спостережень зразків деревини, карбонізованих при 800 та 2000 °С та помелу 2 год. та 0,5 год., відповідно представлені на рис. 1 та 2.

Аналіз отриманих мікрофотографій показав, що карбонізована при 800 °С деревина має високопористу структуру з розмірами частинок близько 200–300 мкм. Такі частинки являють собою високопористі агломерати з частинками аморфного вуглецю, що мають розміри близько 1–2 мкм (рис. 1). 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. 2 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 дорівнює 1 мкм.



а)



б)

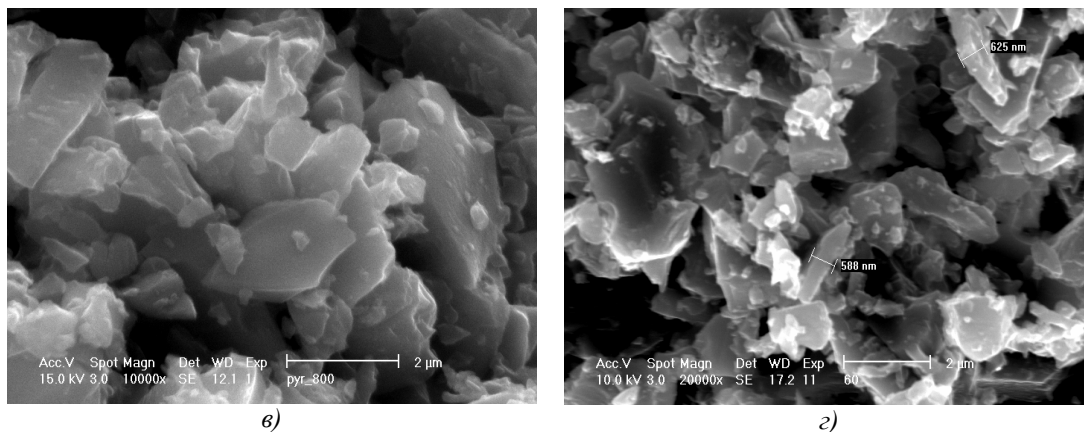


Рис. 1. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 800 °С та помелу протягом 2 год. (а – ×500, б – ×4000, в – ×10000, г – ×20000)

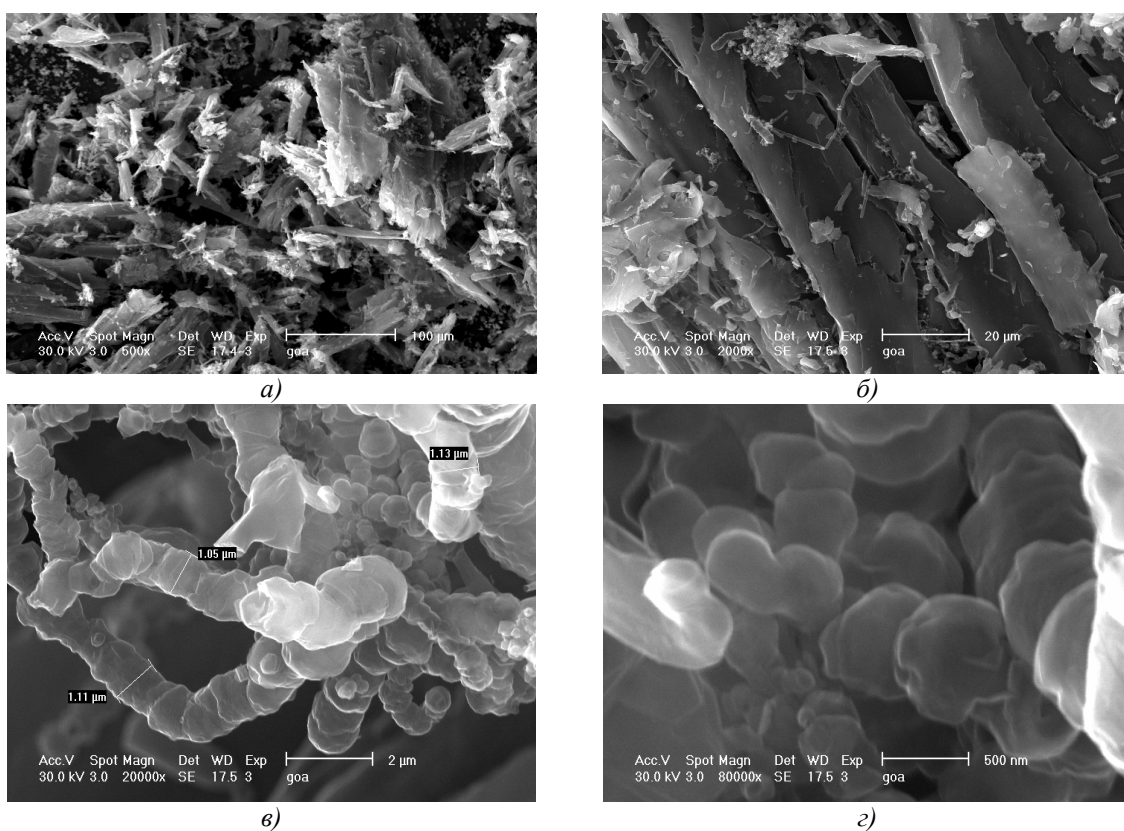


Рис. 2. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 2000 °С та помелу протягом 0,5 год. (а – ×500, б – ×2000, в – ×20000, г – ×80000)

При подальшому збільшенні до 64000 разів указаних мікрОВОлокон можна побачити, що вони складаються зі зміщених одна відносно одної ланок довжиною близько 1 мкм, які, в свою чергу, мають лускоподібну структуру (рис. 3, г). Форма луски певною мірою нагадує графітові пластівці, хоча таке твердження потребує додаткового дослідження. Хоча дифрактограми показують наявність кристалів графіту в матеріалі, швидше за все, розмір кристалів занадто малий, щоб побачити їх 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, графітованих при температурі 2200 °С (рис. 3), в яких окремі частинки графіту спостерігаються неозброєним оком і мають розміри до 1 мм.

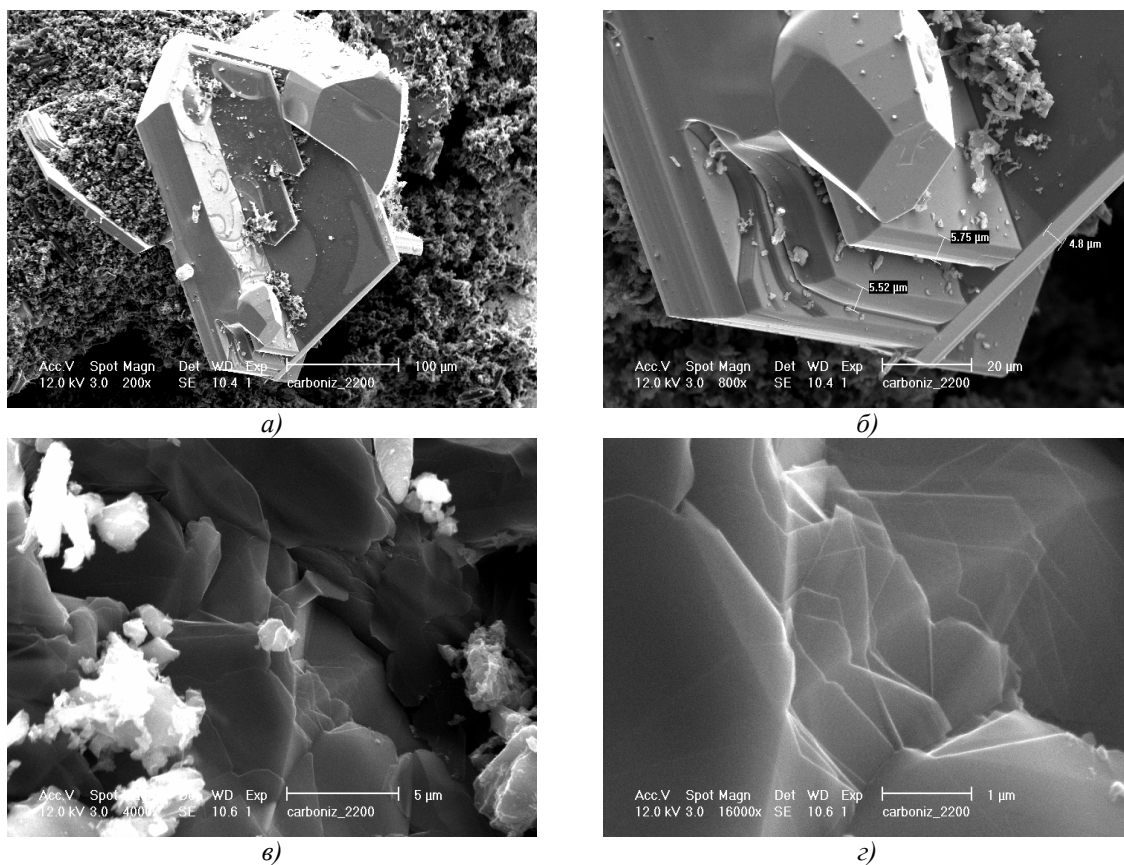


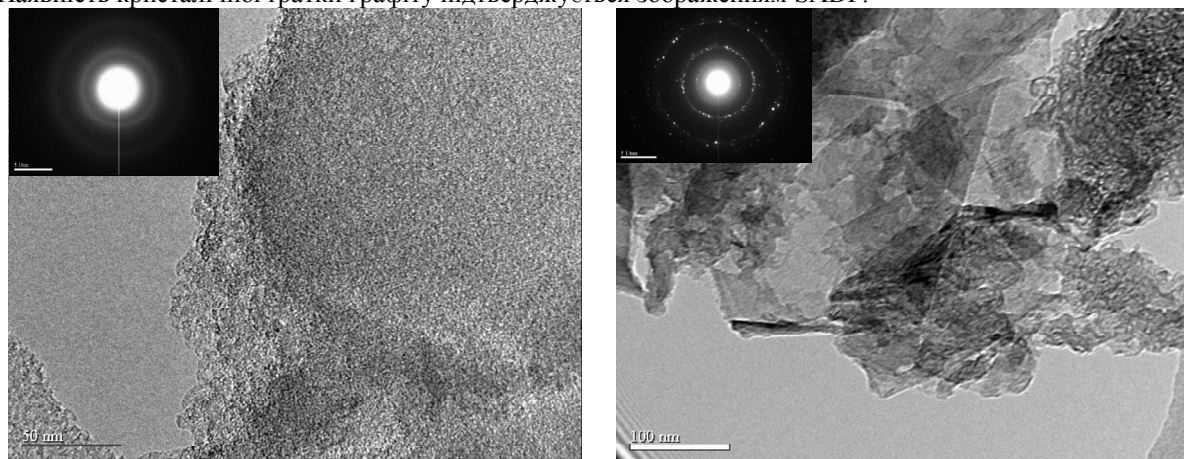
Рис. 3. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 2200 °C
(а – $\times 200$, б – $\times 800$, в – $\times 4000$, г – $\times 32000$)

Зауважимо, що, окрім кристалів графіту, графітові "пластівці" спостерігаються на мікрофотографіях при збільшеннях аж до 60000 разів (мікрофотографія зі збільшенням у 4000 разів представлена на рис. 3, б), що підтверджує рентгеноструктурні дані, які представлені вище.

Частинки графіту мають пластинчасту структуру (товщина пластинок становить 2–6 мкм) та форму неправильних багатогранників, грані яких характеризують базові площини кристалів графіту.

Просвічувальна електронна мікроскопія. Результати просвічувальної електронної мікроскопії дозволяють підтвердити висновки, що зроблені вище. Зокрема на рис. 4 представлено мікрофотографії, що отримані за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії, зразків, оброблених при 800 (а, шкала 50 нм) та 2200 °C (б, шкала 100 нм). З іншого боку, аморфна структура карбонізованої при 800 °C деревини підтверджується електроннограмми (selected area diffraction pattern (SADP)), що представлено у верхньому лівому куті рис. 4, а.

На рис. 5, б чітко видно графітові площини поряд з оніон-подібними структурами (рис. 4, б справа). Наявність кристалічної ґратки графіту підтверджується зображенням SADP.



а) б)
Рис. 4. ТЕМ мікрофотографії та відповідні дифракційні зображення (SADP) зразків після обробки при 800 °C та 2200 °C (200 кВ, JEOL 2200 EX)

На рис. 5 представлена мікрофотографія графітової ґратки краю зразка, у напрямку площини 002, отриманого шляхом карбонізації деревини при 2200 °C. При спостереженні очевидна висока якість орієнтування та укладення графітових шарів. Об'єднання та зчеплення різних графітових мікрОВОЛОКОН може бути спричинене дифузією між різними елементами коксу під дією тепла. Відстань між графітовими площинами (виміряна з мікрофотографій) становить 0,303–0,357 нм, що в цілому узгоджується з результатами рентгенофазових досліджень.

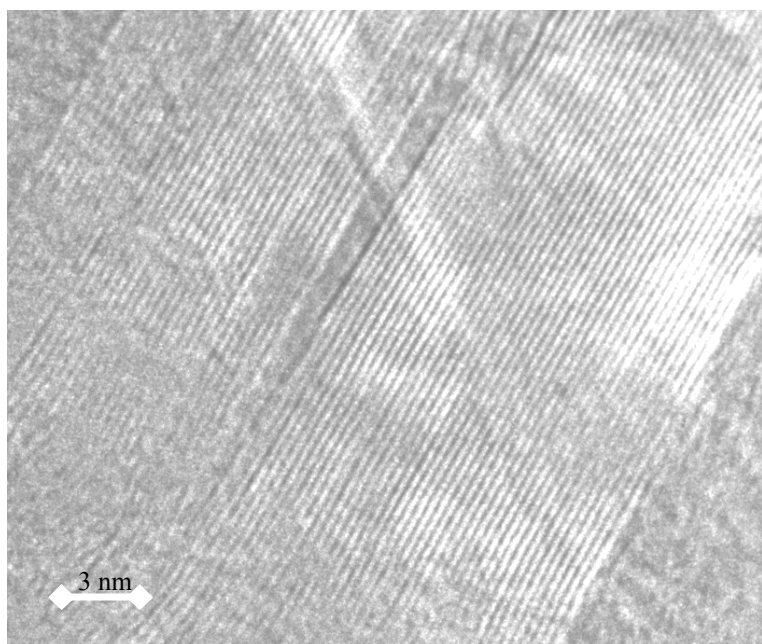


Рис. 5. ТЕМ мікрофотографії зразків після обробки при 2200 °C (200 кВ, ТЕМ JEOL 4000 EX/II)

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

Згідно з [9], процес карбонізації деревини при температурах, нижчих від 800 °C, відбувається наступним чином. Спочатку проходить термічне руйнування целюлози, і при досягненні температури 300 °C утворюються карбонільні групи, що є ранньою стадією карбонізації. Наступним етапом є зникнення карбонільних груп за рахунок утворення подвійних зв'язків та ароматичних кілець. У подальшому, при підвищенні температури до 600 °C, відбувається дегідратація та, як свідчать рентгеноструктурні дані, збільшення вмісту вуглецю одночасно з поступовим зменшенням ароматичних кілець.

За допомогою рентгеновської фотоелектронної спектроскопії авторами [9] виявлено, що з підвищенням температури в межах від 800–1000 °C до 1800 °C вміст "ароматичного" вуглецю зростає. Це підтверджується, зокрема, результатами рентгеноструктурного аналізу, наприклад, в роботах [9, 10] та інших, а саме наявністю рефлексу значної інтенсивності при температурах вище 1800 °C. Отримані дані передбачали, що зменшення ароматичних кілець розпочиналося при температурах вище 800 °C та була сформована структура системи π -електронів, хоча це не призводить до покращення графітизації коксу. При температурах вище 1800 °C ущільнені ароматичні кільця у коксі змінювалися, утворюючи структуру графіту. Описаний механізм піролізу та карбонізації деревини (целюлози) підтверджується дослідженнями, представленими у [11, 12].

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 з майже паралельно розміщених пакетів з турбостратною структурою, що розділені незначними ділянками аморфного вуглецю. Реальні значення середніх діаметрів цілих мозаїк більші, ніж визначені рентгеновськими методами середні значення діаметрів шарів. Графітизація вуглецевовмісних

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 [13, 14].

Фактично більшість наявних моделей процесу графітизації передбачає 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. 3, в та г.

ЛІТЕРАТУРА:

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

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.

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.

Подано 13.01.2010

Л.Р. Вишняков, Л.Н. Переселенцев, А.А. Гутниченко
Электронномикроскопические исследования микроструктурных особенностей карбонизированной и графитизированной древесины

Представлены результаты электронно-микроскопических исследований карбонизированной и графитизированной древесины. Проанализированы особенности структуры при разных температурах обработки сырья 800, 2000 и 2200 °С. Определены основные характеристики структуры полученных материалов.

L.R. Vishniakov, L.M. Pereselentseva, O.A. Gutnichenko
Electron microscopy investigation of microstructural features of the carbonized and graphitized wood
The results of electron microscopic researches of carbonized and graphitized wood are presented. The features of the wood charcoal structure generation on the different stage of raw material's heat treatment were analyzed. The basic characteristics of structure of obtained materials were defined.