На правах рукописи

Живулин Дмитрий Евгеньевич

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» и НОЦ «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:
Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:
Ведягин Алексей Анатольевич, доктор химических наук, доцент, директор по развитию ЗАО «Нижегородские сорбенты» (г. Нижний Новгород).

Иони Юлия Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории Химии обменных кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва).

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Защита состоится 25 сентября 2024 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1007.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/zhivulin-dmitriy-evgenevich
Отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(904)810-35-71,
e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «_____» _____2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка высокоэффективных автономных источников питания, способных в короткий промежуток времени аккумулировать и отдавать большой заряд электрической энергии, является неотъемлемой частью развития таких сфер деятельности человека, как транспортная и энергетическая промышленность. Альтернативой и дополнением к применяемым в настоящее время аккумуляторным батареям могут служить двойнослойные конденсаторы или суперконденсаторы. Внедрение суперконденсаторов зависит от разработки дешёвых, но высокоэффективных электродных материалов.

В качестве перспективных материалов для современных суперконденсаторов хорошо зарекомендовали себя материалы на основе углерода: активированные угли, графен, фуллерены, стеклоуглерод. Легирование атомами азота углеродных материалов является перспективным направлением повышения их эффективности. Такое легирование позволяет увеличить электропроводность, а также повысить полярность и смачиваемость углеродных материалов, что способствует увеличению емкости за счет увеличения контакта электролита и электрода. Свойства углерод-азотных материалов сильно зависят как от концентрации азота, так и от морфологии, что зависит от способа получения. В связи с этим важно предложить метод синтеза углеродных материалов с высокой концентрацией азота.

Известен ряд публикаций, посвященных синтезу углерод-азотных материалов при помощи термолиза различного рода индивидуальных высокочистых органических предшественников – газов, жидкостей, твердых веществ или полимеров. В большинстве случаев продуктами такого синтеза являются рентгеноаморфные материалы с относительно низкой концентрацией азота. С другой стороны, известна слоистая структура нитрида углерода, отличная от структуры графита. Углерод-азотные материалы со структурой графита наиболее интересны, но существующие методики синтеза не позволяют достичь в них высоких концентраций азота. Получение непрерывного ряда графитоподобных углерод-азотных материалов, достижение максимально высокой концентрации азота, а также изучение влияния концентрации азота на физико-химические свойства таких материалов представляют, как фундаментальный интерес, так и практическую значимость для повышения эффективности суперконденсаторов.

Цель работы – разработка новых подходов для получения азотсодержащих углеродных материалов с графитоподобной структурой и

высоким содержанием азота, изучение особенностей их строения, выявление закономерностей влияния концентрации атомов азота на свойства полученных материалов.

Задачи работы:

1. Разработать метод синтеза азотсодержащих углеродных материалов со структурой графита.
2. Провести синтез углеродных материалов с различным содержанием азота и изучить процессы их фазообразования с использованием расплавов на основе пеков или фенолфталеина с меламином.
3. Исследовать химический состав, морфологию, фазовый состав, локальную структуру, плотность, удельную поверхность и особенности термолиза полученных образцов.
4. Методом РФЭС установить типы атомов азота в углерод-азотных материалах, представить структуру в форме молекулярно-механической модели.
5. Выявить влияние концентрации азота на электропроводность и энергию активации электропроводности углерод-азотных материалов.
6. Оценить перспективность применения углерод-азотных материалов в качестве материала для электродов двойнослойного конденсатора, используя хроноамперограммы и циклические вольтамперные кривые в водных растворах.

Научная новизна:

1. Впервые для получения углерод-азотных материалов с переменным содержанием азота применен метод термолиза гомогенного расплава различных видов пека или фенолфталеина и меламина.
2. На основе разработанного метода синтеза получены однофазные материалы с концентрацией азота до 22 масс. %.
3. Разработана и протестирована новая методика измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления для порошкообразных углеродных материалов.

Практическая ценность и реализация результатов работы.

Разработан и запатентован (патент РФ) новый метод получения графитоподобных углерод-азотных материалов с применением двух недорогих прекурсоров: каменноугольного или нефтяного пека и меламина. Процесс синтеза не требует сложного оборудования, что позволяет получать дешёвый углерод-азотный материал для создания высокоэффективных двойнослойных суперконденсаторов.

Разработана и апробирована ячейка для измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления порошкообразных углеродных материалов в вакууме при температурах от -150 до 300 °С.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для достижения намеченной цели и решения поставленных задач проведён обзор зарубежной и отечественной литературы, на основании которого выбраны наиболее перспективные прекурсоры и разработан метод синтеза образцов, определены оптимальные параметры синтеза. Для изучения полученных образцов применены следующие физико-химические методы исследования: гравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), CNHS-анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная спектроскопия (ИК), синхронный термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенные с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза (ТГ–ДСК–МС), жидкостная и газовая пикнометрия.

Для изучения электрического сопротивления и электрохимических свойств применяли измерительные ячейки оригинальной конструкции. Воспроизводимость результатов подтверждали многократными измерениями каждого образца. Для изучения электрохимических свойств материалов изготовлены как пастовые электроды, так и оригинальные двойнослойные конденсаторы, характеристики которых были оценены. При обработке полученных экспериментальных данных использовали корреляционный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый метод получения однофазных азотсодержащих углеродных материалов с содержанием азота от 0,45 до 22 масс. %.
2. Особенности химического состава, морфологии и локальной структуры полученных углерод-азотных материалов. Молекулярно-механическая модель строения графитового слоя, построенная на основе проведённых исследований и учитывающая наличие вакансий, трёх типов атомов азота, а также примесей кислорода и водорода.
3. Особенности концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления порошкообразных углерод-азотных материалов как результат легирования азотом.

4. Особенности вольтамперных характеристик пастовых электродов и двойнослойных конденсаторов на основе углерод-азотных материалов в зависимости от содержания азота.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов проведенного диссертационного исследования обеспечивается использованием разнообразных физико-химических методов исследования и современного научного оборудования. Для исключения влияния вариаций температуры, времени и состава атмосферы на свойства образцов их синтез проводили одновременно. Применяемые для определения свойств оригинальные методы исследования, а также измерительные ячейки проверялись на воспроизводимость и адекватность полученных результатов на образцах промышленного графита ВПГ-4. Результаты работы соответствуют актуальным теоретическим представлениям и согласуются с литературными данными.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования доложены на следующих конференциях: 1) International Russian Conferenceon Materials Scienceand Metallurgical Technology, Chelabinsk, 2018; 2) IX International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP-2021» Minsk, Belarus, 2021; 3) Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», Томск, 2023 г.

Личный вклад соискателя. Определение темы, формулировка цели и задач, основных выводов, написание научных статей, подготовка материалов конференций выполнены автором совместно с научным руководителем. Автор диссертационной работы самостоятельно провел анализ литературных источников, синтез образцов, определение их фазового состава, плотности и морфологии, ИК-спектроскопию, интерпретацию данных химического анализа, обработку спектров РФЭС и их интерпретацию, разработал механическую модель строения полученных материалов, разработал и изготовил ячейку для измерения электрического сопротивления порошковых материалов, выработал методику измерения на этой ячейке, провел анализ и интерпретацию результатов измерения сопротивления, разработал и изготовил как пастовые электроды, так и двойнослойные конденсаторы на основе полученных материалов, определил их эксплуатационные электрохимические показатели.

Публикация результатов работы. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 8 печатных работах, из них в журналах из списка

ВАК 3, 1 публикация в изданиях Web of Science и Scopus, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы с приложениями составляет 146 страниц, 60 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 203 наименования.

Финансирование. Исследования проведены в соответствии с планом работ по гранту, реализуемому в рамках ПП220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение № 075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору химических наук Жеребцову Дмитрию Анатольевичу за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помощь в работе над диссертационным исследованием, проведение экспериментов и анализе полученных данных автор выражает благодарность: доктору химических наук, доценту, профессору РАН, заведующему кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов» Д.А. Виннику, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой «Экология и химическая технология», директору научно-образовательного центра «Нанотехнологии» В.В. Авдину, доктору физико-математических наук, профессору Л.А. Песину, кандидату физико-математических наук, доценту, заведующему Лабораторией роста кристаллов В.Е. Живулину, всему коллективу Лаборатории роста кристаллов и НОЦ «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, указаны научная новизна и практическая значимость работы, описана методология исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов, представлена апробация работы, личный вклад автора, публикации по теме диссертации, а также благодарности.

В первой главе приведены результаты анализа литературных данных, посвященных описанию структуры различных углеродных материалов. Описаны основные модели структуры графитируемых и неграфитируемых углеродных материалов, а также сырье и методы для их получения. Приведена

классификация углерод-азотных материалов с различным стехиометрическим соотношением C/N (C/N=0,75 (C_3N_4), C/N>0,75, C/N<0,75). Представлены способы получения различных видов углерод-азотных материалов. Описаны виды дефектов в таких материалах, а также влияние данных дефектов на их структуру и свойства. Приведён обзор методов изучения структуры и свойств углерод-азотных материалов. Представлена информация о применении углерод-азотных материалов в качестве электродов двойнослойных суперконденсаторов. Обзор литературных данных позволил предложить метод, наиболее подходящий для синтеза углерод-азотных материалов, определить наилучшие физико-химические методы исследования структуры и свойств, сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методы исследования и оборудование, применяемое для исследования полученных в ходе работы углерод-азотных материалов.

Фазовый анализ проводили при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра ***Rigaku Ultima IV*** с использованием излучения Cu-Kα. Морфология поверхности изучалась при помощи сканирующего электронного микроскопа ***Jeol JSM-7001F*** при ускоряющем напряжении 20 кВ (контраст во вторичных и отраженных электронах). Содержание C, H, N, S определяли методом сжигания при помощи анализатора ***CHNS Perkin-Elmer 2400 Series II***. Данные о химическом составе, а также о ближайшем окружении атомов углерода и азота получены при помощи РФЭ спектрометра ***Specs*** с использованием излучения Al-Kα. ИК спектры записывали при помощи ИК-Фурье спектрометра ***Shimadzu IRAffinity-1S*** в интервале волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$, в геометрии на пропускание. Термический анализ проводили при помощи синхронного термического анализатора ***Netzsch STA 449F3 «Jupiter»***.

Плотность определяли при помощи жидкостного пикнометра с толуолом. Для исследования концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления применяли оригинальную измерительную ячейку. Для электрохимических исследований создавали как пастовые электроды, так и двойнослойные конденсаторы, характеристики которых изучали при помощи потенциостата-гальваностата ***IPC Pro L***.

Для моделирования структуры углерод-азотных материалов применяли программный пакет **LAMMPS** (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) и силовое поле **ReaxFF CHON-2019**. Первичные модели для проведения расчетов были получены из фрагмента квадратной графеновой сетки с учетом всех особенностей, полученных в эксперименте. Вторичные модели формировали на основе первичных моделей путем расположения слоев таким образом, чтобы ориентация соседних слоев была различной.

В третьей главе представлено описание методики синтеза, а также оптимальных параметров для получения графитоподобных углерод-азотных материалов.

Синтез образцов производили путем смешивания меламина и источника углерода (среднетемпературный и высокотемпературный каменноугольный пек, нефтяной и сланцевый пек, фенолфталеин) с последующей температурной обработкой. Готовили смесь исходных компонентов, которую подвергали гомогенизации в агатовой ступе. Смеси загружали в стеклянные флаконы, накрывали медной фольгой и помещали в контейнер, наполненный углем для предотвращения окисления. Применяли два режима: 1) нагрев до 500 °C за 500 ч с изотермической выдержкой 100 ч и охлаждением, 2) нагрев до 500 °C за 500 ч с изотермической выдержкой 100 ч, последующим нагревом до 950 °C за 5 ч и охлаждением. В процессе термолиза происходила значительная потеря массы. Для серии материалов, приготовленных при 500 °C, твердый остаток составил от 60 % для чистого меламина до 70 % для чистого пека. Для серии образцов, приготовленных при 950 °C, твердый остаток составил от 0 % для меламина до 60 % для чистого пека. Для серии образцов из фенолфталеина (ФФТ) при 500 °C прокалённый остаток составил 80 % для чистого ФФТ. Для серии образцов на основе ФФТ, приготовленных при 950 °C, твердый остаток составил от 0 % для образцов с содержанием ФФТ 0–30 % до 45 % с содержанием ФФТ 100 %. Изменение массы образцов при синтезе происходит за счет разложения прекурсоров (прежде всего меламина) и удаления из образцов летучих молекул, например, CO, CO_2, H_2, H_2O, $(CN)_2$ и NH_3. Кроме того, потеря массы образцов, приготовленных из пека, происходит за счет удаления легких фракций пека. Образцы, полученные на основе ФФТ, стоит рассматривать отдельно от пеков. Во-первых, фенолфталеин при нагревании дает стеклоуглерод, а пеки – графитируемый углеродный остаток. Во-вторых, фенолфталеин является чистым индивидуальным веществом, а пеки состоят из десятков разных углеводородов. Практически линейная зависимость массового остатка от содержания пека для образцов после прокаливания при 950 °C свидетельствует о полном разложении политриазинимида (ПТИ). С учётом данных термического анализа оптимальной температурой для синтеза твёрдых растворов азота в углероде представленным методом можно считать 500–600 °C.

Всего синтезировано пять серий образцов при 500 °C и пять серий при 950 °C. В зависимости от исходного состава, содержания пека или фенолфталеина каждому образцу присвоено уникальное имя: СЛП – на основе сланцевого пека, ВТП – на основе высокотемпературного каменноугольного пека, НФП – на основе нефтяного пека, СТП – на основе

среднетемпературного каменноугольного пека, ФФТ – на основе фенолфталеина. Также в названии образцов указывается содержание пека или фенолфталеина и температура обработки. К примеру, образец НФП-80-500 приготовлен из нефтяного пека с массовой долей пека 80% и обработан при температуре 500 °С.

В главе 4 представлены результаты исследования морфологии, химического состава и структуры полученных образцов.

Все образцы независимо от температуры синтеза и исходных компонентов имеют слабо кристаллизованную графитоподобную структуру (рис. 1). Чистый меламин при 500 °С образует фазу ПТИ.

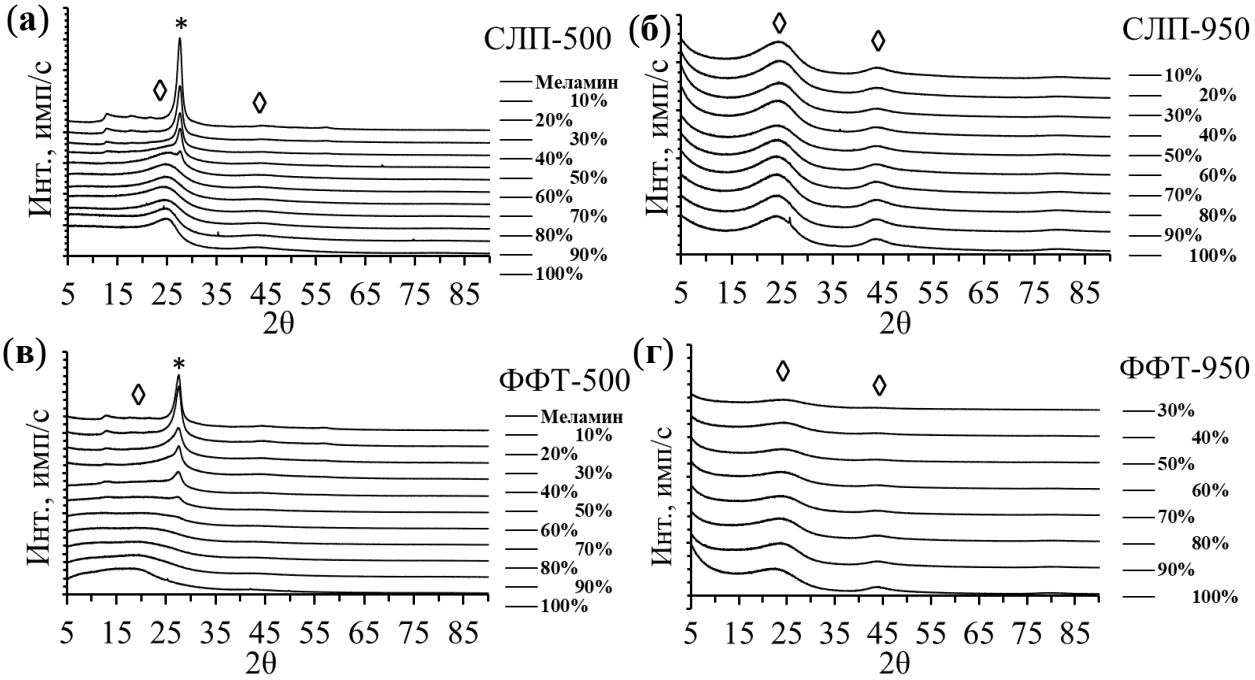

Рис. 1. Дифрактограммы образцов серии СЛП (дифрактограмма характерна для образцов, приготовленных из других видов пека) после термической обработки, 500 °С (**а**), 950 °С (**б**)и ФФТ- 500°С (**в**), 950 °С (**г**)
(* - фаза ПТИ, ◊ - фаза, относившаяся к плоскости (002) графита)

Образцы, полученные из различных видов пека, имеют схожие дифрактограммы. При содержании пека 50–100% они содержат одну фазу графитоподобного углерод-азотного материала. Для образцов, приготовленных из ФФТ, однофазная область занимает 60–100 масс. %. При снижении содержания пека или ФФТ появляется фаза ПТИ. Рефлексы или гало с максимумом, лежащим в диапазоне углов 2Ѳ 25–26, соответствуют отражению от плоскостей графита с индексами Миллера (002). Дифракционный максимум при угле 2Ѳ 27,7° соответствует фазе ПТИ. Образцы, приготовленные из ФФТ, в отличие от образцов, приготовленных из различных видов пека, имеют значительно более размытый максимум при угле 25–26°, что свидетельствует о более аморфной структуре. Уширение

рентгеновских максимумов при уменьшении концентрации пека для однофазных образцов, свидетельствует об увеличении количества структурных дефектов.

В зависимости от содержания пека или ФФТ в исходных смесях морфология скола образцов изменяется схожим образом (рис. 2). Для образцов после термической обработки при 500 ºС характерно изменение поверхности от слоистой или глобулярной (при содержании пека 100 %) до пластинчатой, представляющей собой хаотически разориентированные тонкие пластинки и хлопья. Для образцов, прошедших термическую обработку при 950 °С, сохраняется похожая морфология. Для образца с содержанием ФФТ 100% характерен стекловидный излом.

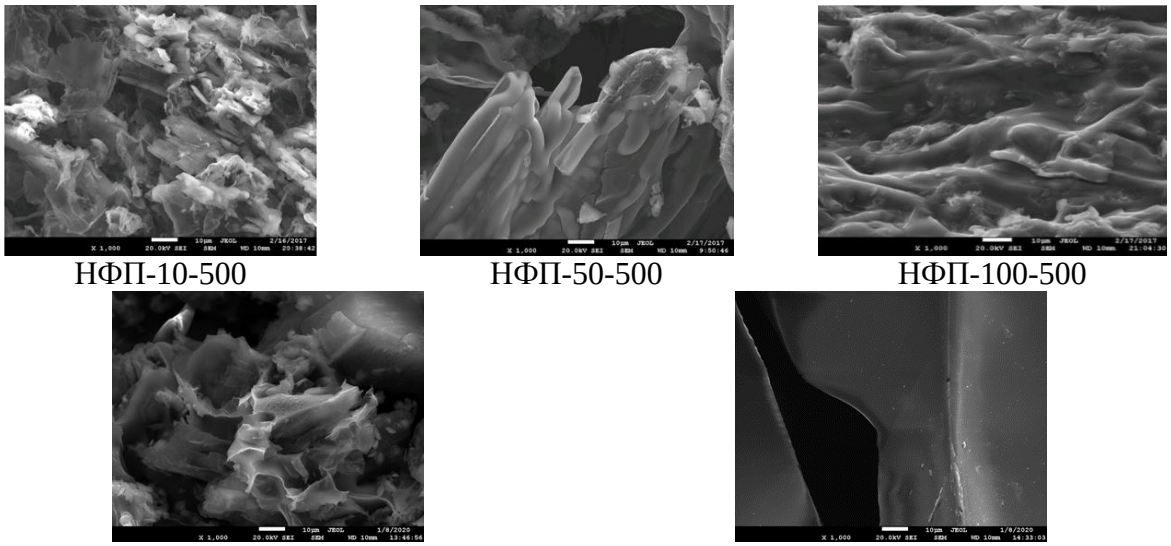

Рис. 2. Морфология образцов разного состава

Химический состав, определенный для однофазных образцов методом сжигания, изменяется схожим образом (рис. 3). Максимальная концентрация азота для образцов с исходным содержанием пека 50 % составляет от 17,9 до 22,4 масс. % и зависит от вида пека. Для образцов, приготовленных из ФФТ, концентрация азота составляет 21,0 масс. % для образца с содержанием пека 60 %.

Анализ состава показывает, что, во-первых, максимальная концентрация водорода наблюдается в образцах, приготовленных из ФФТ и нефтяного пека, а наименьшая – в образцах, приготовленных из СТП и ВТП, что связано с большей долей в них ароматических соединений (рис. 3 а). Во-вторых, концентрация водорода (а также кислорода) увеличивается с ростом содержания пека и уменьшением концентрации азота (рис. 3 б). Отношение азота к углероду уменьшается с увеличением содержания пека (рис. 3 в).

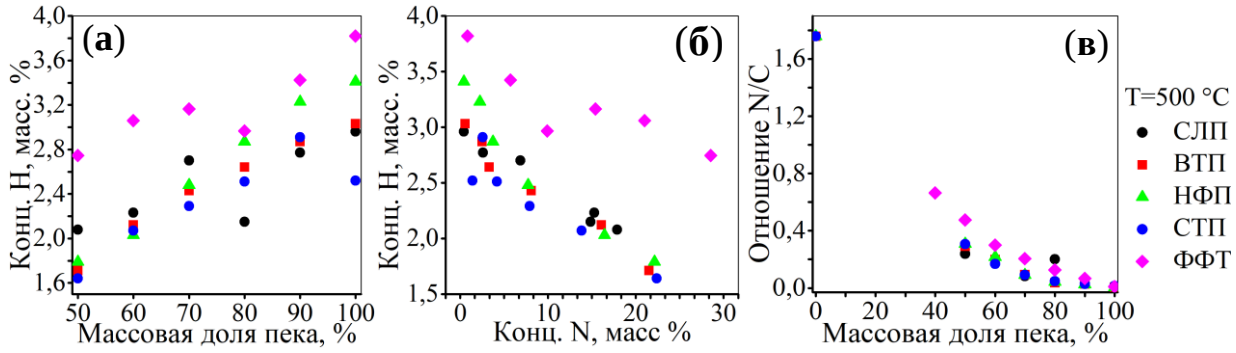

Рис. 3. Отношение концентраций элементов в образцах, полученных при 500 °C: H от масс. доли пека (**а**), H от N (**б**), N/C от масс. доли пека (**в**)

Данные факты свидетельствуют о том, что азот преимущественно встраивается в структуру сетки графита, а не содержится в виде аминогрупп. Для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 950 ºC, наблюдается снижение в 2–3 раза содержания азота относительно такого же образца, обработанного при 500 ºC. Кроме прочего, для образцов на основе ФФТ характерно повышенное содержание кислорода и водорода, поскольку в составе фенолфталеина этих элементов больше, чем в пеках.

Данные РФЭС хорошо согласуются с данными элементного анализа. Кроме того, по спектрам РФЭС определено локальное окружение атомов.

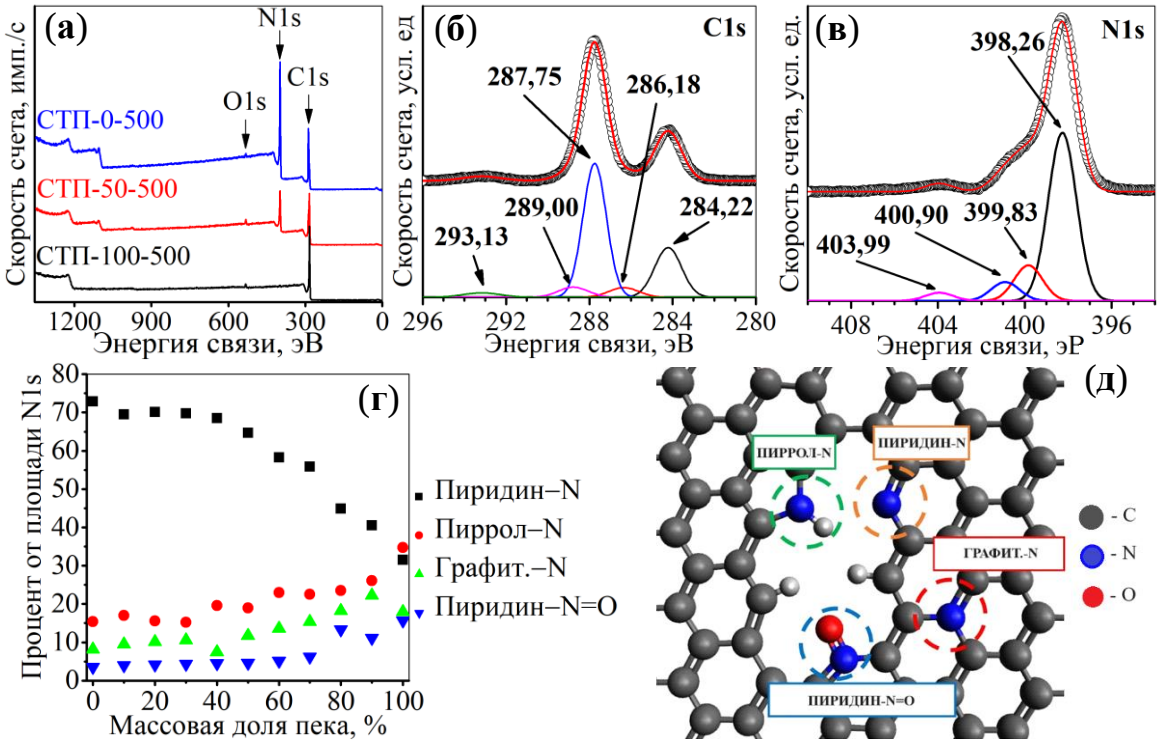

Рис. 4. Спектры РФЭС: обзорный спектр образцов серии СТП-500 (**а**), разложение спектральной линии высокого разрешения линии C1s и N1s (**б**) и (**в**), отношение общей площади компонента спектра к общей площади для линий N1s (**г**), в структуре графита (**д**)

На обзорном спектре присутствуют линии C1s, N1s, O1s (рис. 4), причём линия C1s с увеличением содержания пека сильно изменяет свою форму и

интенсивность, что свидетельствует о сложной структуре и наличии в ней нескольких типов локального окружения атомов углерода. Линия N1s, так же, как и C1s, имеет сложный профиль. Форма линии N1s практически не изменяется с увеличением содержания пека, но при этом значительно изменяется ее интенсивность.

Разложение линий на отдельные компоненты (рис. 4) позволяет выделить наличие в однофазных образцах четырех разных типов атомов азота (графито- , пиридино-, пирролоподобного и окисленного) и четырёх разных типов атомов углерода (рис. 4 д). РФЭС позволила доказать, что пиридиноподобные группировки доминируют практически во всех образцах. Вместе с тем доля графито- и пирролоподобного азота растет с увеличением доли пека в исходной смеси.

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, демонстрируют между собой большое сходство, при этом они согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Однофазные образцы (особенно на основе пеков) отличаются достаточно слабыми и уширенными полосами поглощения, что соответствует высокой разупорядоченности структуры. ИК-спектроскопия показала отсутствие амино- и цианогрупп в составе образцов.

Для синхронного термического анализа выбраны однофазные образцы, приготовленные из высокотемпературного каменноугольного пека. На кривых потери массы (ТГ и ДТГ) присутствуют два участка. Первый участок с потерей массы 1–2 % в диапазоне температур 25–300 °C связан с десорбцией воды (рис. 5 а). Основная потеря массы образцов происходит на втором участке, в диапазоне 500–1000 °C. Здесь в основном происходит выделение $(CN)_2$, N_2, H_2O и H_2, зависящее от содержания пека: с его возрастанием уменьшается потеря массы. Второй этап потери массы характеризуется двумя процессами, которые можно условно обозначить как «быстрый» и «медленный» (рис. 5 б). Быстрый процесс характерен для разложения фазы политриазинимида (ПТИ). «Медленный» относится к разложению твёрдого раствора азота в углероде. Для образцов с содержанием пека 10–70 % наблюдается суперпозиция «быстрого» и «медленного» процессов. В образцах с содержанием пека 80–100 % «быстрый» процесс отсутствует (рис. 5 б, г). Наличие совпадающего по температуре и высокой скорости потери массы первого этапа разложения (рис. 5 б, г) у образцов с содержанием 50–70 % пека можно объяснить наличием когерентных островков ПТИ в графеноподобных листах полученного материала. Эти островки достаточно малы и не выявляются на дифрактограммах и ИК-спектрах, однако при термолизе они разлагаются одновременно с однофазным ПТИ. Как следует из кривых ДТГ (рис. 5 а), избавиться от островков ПТИ можно нагреванием до 600–650 °C. Масса

медленно удаляемого азота в составе твёрдого раствора имеет максимум при содержании около 40 % пека в исходной смеси (рис. 5в), что близко к ожидаемому для однофазного образца с 50 % пека.

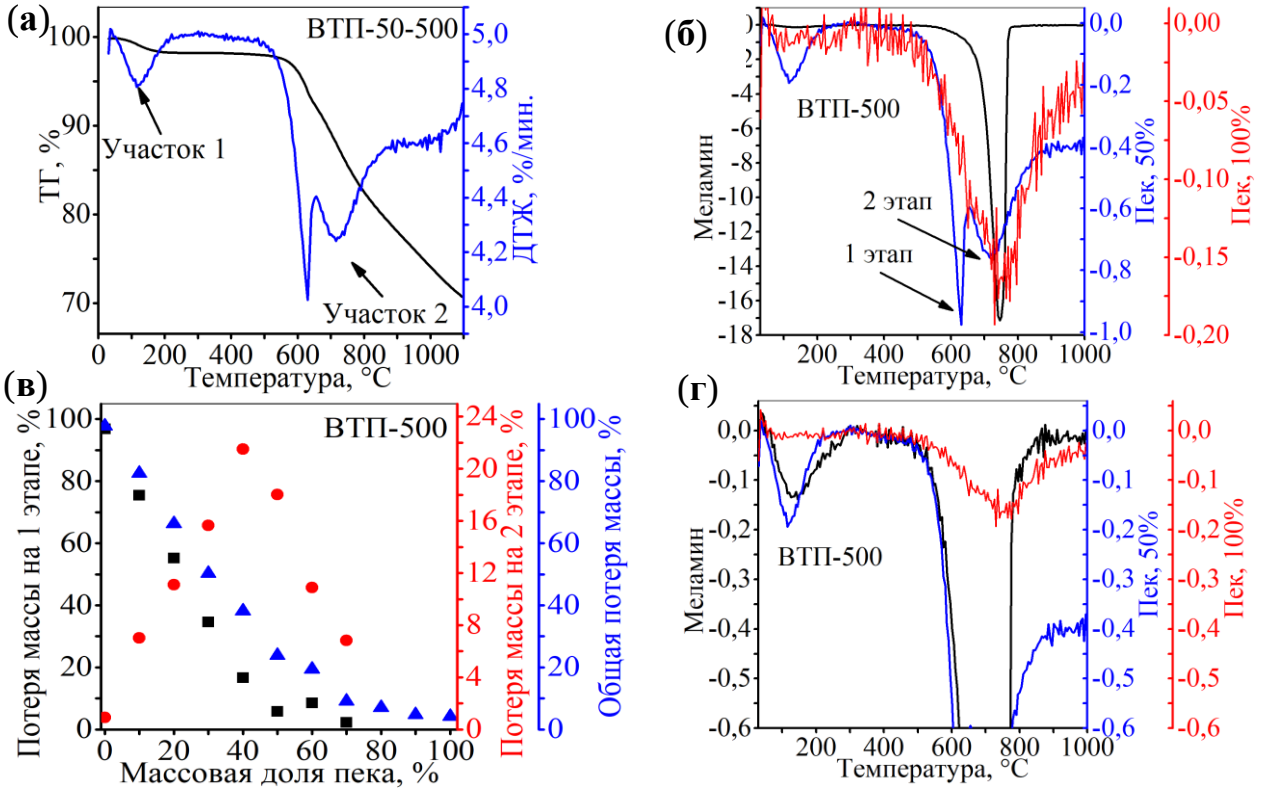

Рис. 5. Результаты ТГ и ДТГ: для образца ВТП-50-500 (50 % пек) (**а**), ДТГ образцов с содержанием пека 0, 50, 100 %, приведенных к одной интенсивности (**б**), потери массы для «быстрого» и «медленного» процессов в зависимости от содержания пека (**в**), ДТГ образцов с содержанием пека 0, 50, 100 % интенсивности, приведенных к одному масштабу (**г**)

По данным РФЭС определено количество пиридино-, пирроло- и графитоподобных атомов азота (рис. 4 д). ИК-спектроскопия позволила качественно подтвердить отсутствие амино- и цианогрупп. Опираясь на литературные и экспериментальные данные, можно предположить, что структура полученных из различных видов пека материалов подобна структуре графита, каждый слой в которой имеет значительное количество дефектов, связанных с наличием азота, кислорода и водорода, вакансиями и искривлением графеновых слоев. Для расчета структуры полученных материалов было применено молекулярно-механическое моделирование. Степень искривления листов графита зависит от количества дефектов и концентрации азота. На рис. 6 б представлена вторичная модель, состоящая из 8 листов, соответствующая образцу с массовой долей пека 100 % после термической обработки 500 °С.

Составы образцов удобно рассмотреть на треугольнике составов (рис. 6), на котором также обозначены меламин, мелон (ПТИ) и графитоподобный нитрид углерода g-C_3N_4.

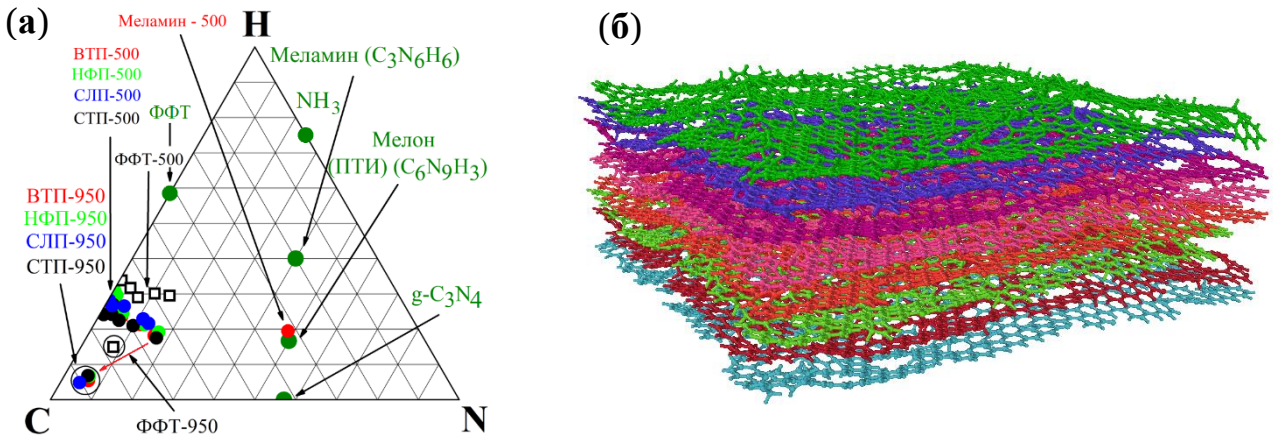

Рис. 6. Составы однофазных образцов (**а**), вторичная модель материала с массовой долей пека 100 % после оптимизации геометрии (**б**)

В главе пять представлены результаты исследования влияния азота на плотность и электрическое сопротивление полученных материалов, а также результаты их апробации в качестве электродов двойнослойных конденсаторов.

Для измерения плотности выбрано две серии образцов – НФП и ВТП после термической обработки при 500 °С. Линейный характер зависимости плотности от содержания пека для образцов с содержанием пека 0–50 % (рис. 7) объясняется аддитивным сложением плотности двух фаз – ПТИ и графитоподобного углерод-азотного материала. Для образцов с содержанием пека 50–100 % зависимость плотности от состава не является линейной.

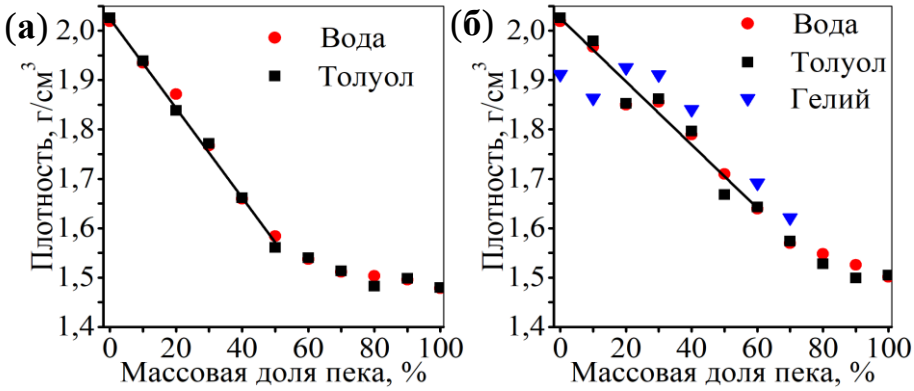

Рис. 7. Зависимость пикнометрической плотности от содержания пека: серия НФП-500 (**а**), серия ВТП-500 (**б**)

С уменьшением содержания пека для однофазных образцов характерно увеличение плотности, что обусловлено замещением атомов углерода в структуре более тяжелыми атомами азота. Образование вакансий действует на плотность в противоположном направлении.

Измерение электрического сопротивления порошков является сложной задачей, так как оно зависит как от сопротивления собственно материала, так

и от кажущейся плотности, размера и формы частиц. Для решения этой задачи изучено влияние усилия прессования на измеряемую величину удельного электрического сопротивления (рис. 8 а) на примере образцов, приготовленных из ВТП при 500 °С.

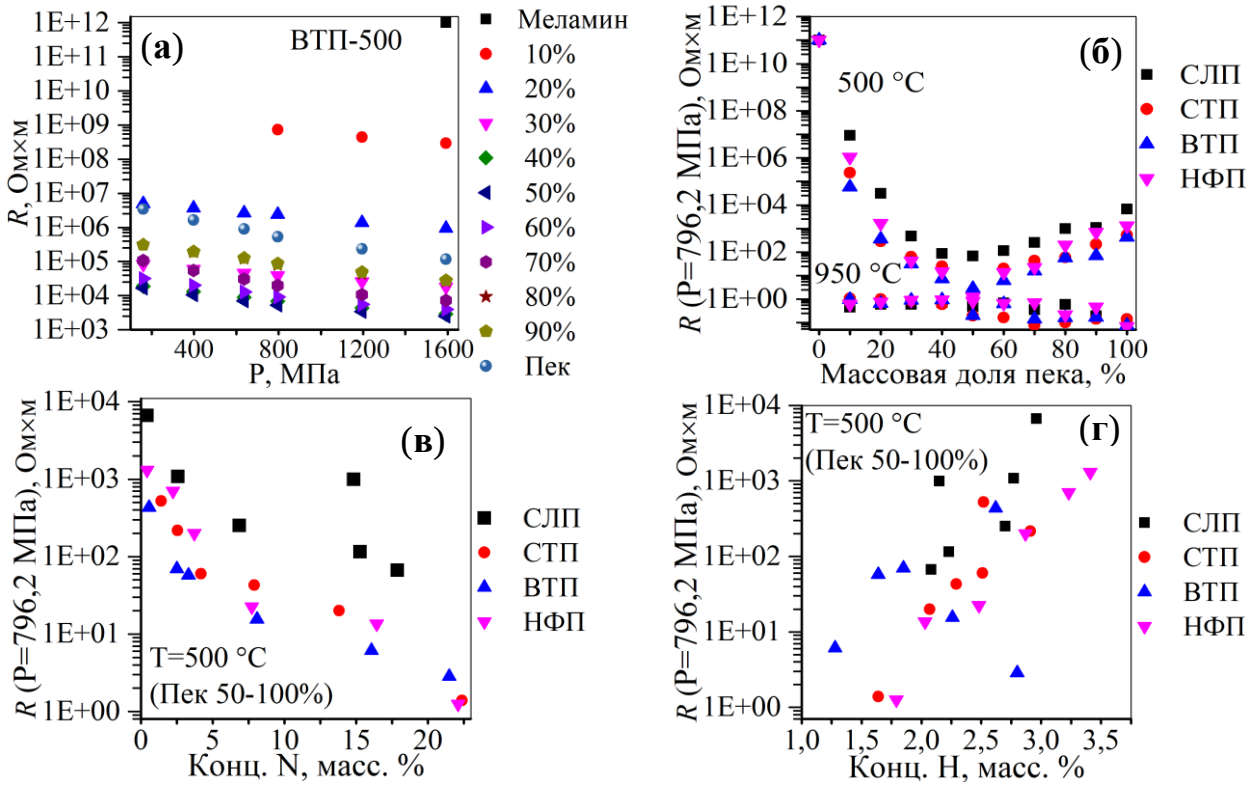

Рис. 8. Электрическое сопротивление образцов: в зависимости от усилия прессования (**а**), в зависимости от состава, после обработки при 500 °С (верхняя группа) и 950 °С (нижняя группа) при усилии прессования 796,2 МПа (**б**), зависимость сопротивления при давлении P=796,2 МПа для образцов с массовой долей пека 50-100 %, обработанных при температуре 500 °С от концентрации N и H (**в**) и (**г**)

Для всех образцов наблюдается одинаковая экспоненциальная зависимость электрического сопротивления от давления прессования. Для изучения влияния концентрации азота и водорода было выбрано давление в 796,2 МПа, при котором для всех образцов электрическое сопротивление не превышало предел измерения омметра (рис. 8 в, г). Для всех серий образцов, приготовленных при температуре 500 °С, наблюдается сильное уменьшение электрического сопротивления с увеличением содержания пека от 0 до 50 %. При дальнейшем увеличении содержания пека от 50 до 100 % наблюдается существенное увеличение электрического сопротивления (рис. 8 б). Минимальное сопротивление для всех серий образцов, приготовленных из различных видов пека и ФФТ, соответствует образцу с содержанием пека 50 % (или 60 % для ФФТ). Для образцов, приготовленных при 950 °С, по сравнению с приготовленными при 500 °С, наблюдается значительное уменьшение

электрического сопротивления, которое слабо зависит от содержания пека (рис. 8 б).

Для изучения температурных зависимостей электрического сопротивления сконструирована и изготовлена оригинальная измерительная ячейка, позволяющая проводить измерения на порошках в интервале температур от –100 до 300 °С в вакууме.

Электрическое сопротивление всех образцов уменьшается с увеличением температуры, что характерно для полупроводников (рис. 9а,б). Для большинства органических и неорганических полупроводников температурная зависимость электропроводности соответствует уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\varepsilon_T}{2\kappa T}} . \qquad (1)$$

Для всех полученных материалов зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры является линейной (рис. 9 в), что позволяет рассчитать значение энергии активации электропроводности ε_T, используя выражение (1).

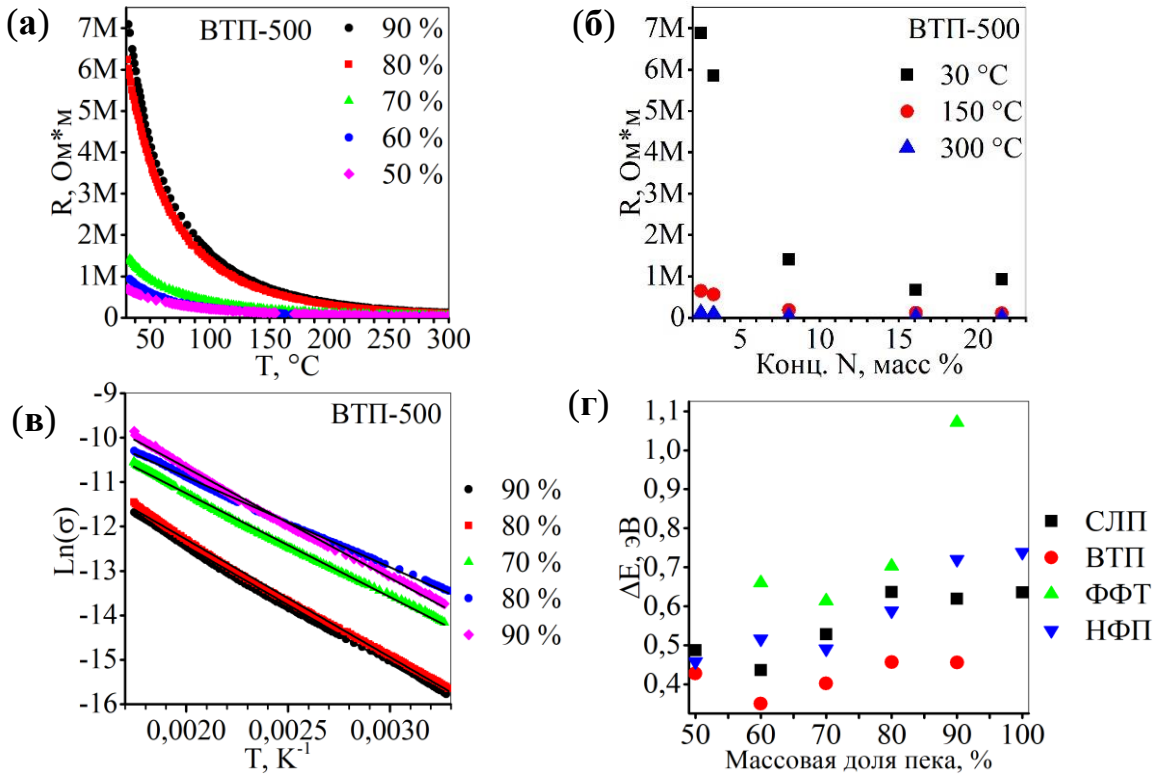

Рис. 9. Зависимость электрических свойств образцов, полученных при 500 °С: сопротивление от температуры (**а**), сопротивление от концентрации азота (**б**), электропроводность от обратной температуры (**в**), энергия активации электропроводности от содержания пека (**г**)

Энергия активации образцов, приготовленных при 500 °С, составляет 0,3–1,1 эВ (рис. 9 г), причем наибольшее значение этой энергии наблюдается для образцов на основе ФФТ, имеющих и наибольшие значения сопротивления. Энергия активации электропроводности снижается с ростом содержания

азота, что типично для легированных полупроводников (рис. 9 б,г). Увеличение электропроводности образцов происходит преимущественно за счёт увеличения количества носителей заряда при введении графитоподобного азота (обусловленного переходом пятого электрона атома азота в зону проводимости, рис. 4 б), а также за счёт роста числа сопряженных связей в графитовом слое при уменьшении содержания в нем кислорода и водорода и вызываемых ими вакансий.

Исследование электрохимических свойств было проведено на двойнослойных конденсаторах, созданных на основе серии СТП-500 (рис. 10 а). Для образцов проведены записи кривых ЦВА (рис. 10 б) и хроноамперограмм (рис. 10 в, д) по программе потенциостатического заряда, определена емкость двумя независимыми методами – потенциостатическим и при помощи измерений мультиметром (рис. 10г).

Сравнение хроноамперограмм конденсатора на основе образца СТП-80-500 и близкого по массе производимого промышленностью ионистора СК номинальной емкостью 0,22 Ф показало более высокие характеристики изготовленного конденсатора (около 0,4 Ф).

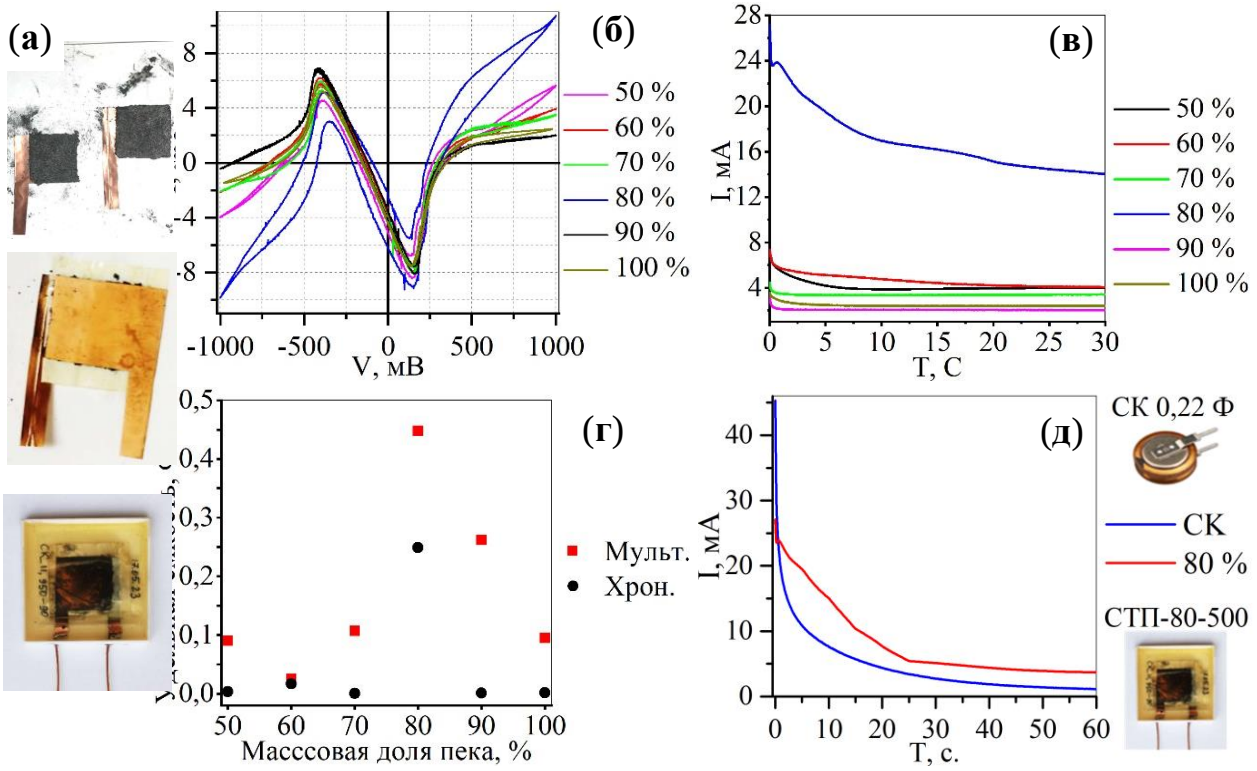

Рис. 10. Двойнослойные конденсаторы: конструкция симметричного конденсатора (**а**), кривая циклической вольтамперометрии (ЦВА)(**б**), хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда (**в**), зависимость емкости от содержания пека (**г**), хроноамперограммы потенциостатического заряда импортного ионистора и двойнослойного конденсатора на основе материала СТП 500-80 (**д**)

По-видимому, островки ПТИ в образцах с 50–70 % пека снижают ёмкостные характеристики этих материалов. Конденсаторы на основе образцов, полученных при 950 °С, имеют более низкие значения ёмкости, что может быть связано с более низким содержанием в них азота.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза азотсодержащих углеродных материалов. Определены оптимальные условия синтеза таких материалов путём совместного термолиза пеков или фенолфталеина с меламином: нагрев в течение 500 часов до температуры 500 °С с последующей выдержкой в течение 100 часов. Повышение температуры до 950 °С приводит к значительному снижению концентрации азота, но снижает электрическое сопротивление углерод-азотных материалов.

2. Установлено, что в диапазоне от 50 до 100 % массовых процентов пека при 500 °С из исходной смеси образуются однофазные углерод-азотные материалы, в то время как при содержании пека от 10 до 40 % образцы содержат две фазы. При изменении массовой доли пека от 50 до 100 % концентрация азота снижается с 20-22 до 1-2 масс. %.

3. По данным РФА показано, что углерод-азотные материалы являются рентгеноаморфными, но в целом сохраняют слоистую структуру, подобную графиту. С увеличением концентрации азота морфология образцов изменяется от волокнистой, характерной для чистого пека, до чешуйчатой. ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ подтверждают отсутствие фазы ПТИ в структуре гомогенных образцов, однако термический анализ показывает присутствие 1–5 масс. % ПТИ в образцах с содержанием пека в исходной смеси 50–70 %.

4. Методом РФЭС установлено, что в структуре углерод-азотных материалов основными являются пиридино-, графито- и пирролоподобные атомы азота, при этом пиридиноподобные группировки доминируют во всех образцах. Химический анализ позволил сделать вывод о том, что атомы азота находятся преимущественно не в виде аминогрупп, а водород преимущественно входит в состав С–Н групп. Для образцов, полученных при 950 °С, наблюдается снижение содержания азота до 7 масс. %, что вызвано разложением углерод-азотных материалов с выделением N_2. На основе полученных данных о структуре, составе и плотности предложена молекулярно-механическая модель углерод-азотных материалов.

5. Установлено, что при увеличении концентрации азота от 1 до 22 масс. % происходит уменьшение электрического сопротивления углерод-азотных материалов на 2–3 порядка. Это уменьшение связано как с увеличением

концентрации носителей заряда, так и с уменьшением ширины запрещённой зоны, связанной с внедрением атома азота в структуру материала. Температурная зависимость сопротивления соответствует полупроводниковому типу с энергией активации 0,3–1,1 эВ. Для измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления порошкообразных углеродных материалов в вакууме при температуре –100…300 °C разработана новая ячейка и апробирована методика работы с ней.

6. Показано, что углерод-азотный материал с содержанием пека 80 % имеет наилучшие характеристики в качестве электродного материала для двойнослойного конденсатора. Присутствие островков ПТИ в гомогенных образцах с содержанием пека 50-70 % приводит к уменьшению ёмкости, несмотря на более высокие содержание азота и электропроводность.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Живулин, Д.Е.** Особенности измерения температурных зависимостей электрического сопротивления углеродных материалов, полученных термолизом смесей фенолфталеина с меламином / Д.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – Т. 13. №3. – С. 31–39. (8 с./ 4 с.)

2. Zherebtsov, D.A. Key role of nitrogen in conductivity of carbon-nitrogen materials / D.A. Zherebtsov, D.A. Pankratov, S.V. Dvoryak, **D.E. Zhivulin**, et all // Diamond and Related Materials. – 2021. – V. 111. – P. 108183. (6 с. / 2 с.)

3. **Живулин, Д.Е.** Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота / А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 16. №2. – С. 159–167. (9 с./ 5 с.)

4. **Живулин, Д.Е.** Моделирование структуры синтезированных азотсодержащих графитоподобных материалов / Д.Е. Живулин, С.А. Созыкин, Д.А. Жеребцов // Журнал Структурной Химии. – 2024. – Т. 65. – №10, С. 134306. (19 с. / 29 с.)

ПАТЕНТЫ:

5. Способ получения углеродных материалов с высоким содержанием азота: Патент № 2663165/C1 / Д.А. Жеребцов, К.Р. Смолякова, Р.Ф. Янцен, **Д.Е. Живулин**, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). – 2018. – Бюл. №22. (6 с. / 2 с.)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИИ:

6. **Zhivulin, D.E.** Features of measuring the electrical conductivity of non-compacted powders / D.E. Zhivulin // IX International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP-2021»: Book of abstracts, Minsk, Belarus – 2021. – 383 P. – С. 150. (1 с. / 1 с.)

7. **Живулин, Д.Е.** Влияние концентрации азота на электропроводность твердых растворов углерод-азот / Д.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения: сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буяковой; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 377 с. – С. 153-155. (3 с. / 2 с.)

8. **Живулин, Д.Е.** Влияние азота на электрохимические свойства твердых растворов углерод-азот / Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения: сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции / под ред. С.П. Буяковой; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 377 с. – С. 156-158. (3 с. / 2 с.)

ДРУГИЕ ПУБЛИКАЦИИ:

9. Zherebtsov, D.A. Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon / D.A. Zherebtsov, K.R. Smolyakova, R.F. Yantsen, R.S. Morozov, **Zhivulin, D.E.**et. al // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 83. – P. 75 – 79. (5 с. / 2 с.).

Живулин Дмитрий Евгеньевич

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 12.07.2024. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 110 экз. Заказ 226/283.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина,76.