

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

*На правах рукописи*



Живулин Дмитрий Евгеньевич

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ  
АЗОТОМ ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Жеребцов Дмитрий Анатольевич

Челябинск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>СПИСОК АББРЕВИАТУР.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>  | <b>6</b>  |
| 1.1 Структура углеродных материалов.....  | 14        |
| 1.1.1 Получение графита .....   | 21        |
| 1.1.2 Получение стеклоуглерода.....   | 23        |
| 1.2 Структура углерод-азотных материалов .....  | 24        |
| 1.2.1 Структура и свойства нитрида углерода с соотношением C/N=0,75 (C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) .....      | 27        |
| 1.2.2 Обзор методов получения и некоторых свойств углерод-азотных материалов с различным соотношением C/N ..... | 29        |
| 1.3 Виды структурных дефектов углерод-азотных материалов.....   | 32        |
| 1.4 Методы исследования углерод-азотных материалов.....   | 34        |
| 1.4.1 Микроскопические методы исследования.....   | 34        |
| 1.4.2 Дифракционные методы.....   | 35        |
| 1.4.3 Метод ИК-спектроскопии.....   | 37        |
| 1.4.4 Метод фотоэлектронной спектроскопии.....  | 40        |
| 1.4.5 Синхронный термический анализ.....  | 44        |
| 1.5 Применение углерод-азотных материалов со структурой графита в качестве анодов суперконденсаторов .....      | 46        |
| Постановка задачи.....  | 48        |
| <b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>  | <b>50</b> |
| 2.1 Исследование морфологии, фазового и химического состава .....   | 50        |
| 2.1.1 Рентгенофазовый анализ.....   | 50        |
| 2.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ .....                              | 50        |
| 2.1.3 Химический состав.....  | 50        |
| 2.1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....   | 51        |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| 2.1.5  | <i>Инфракрасная спектроскопия</i> .....   | 51        |
| 2.1.6  | <i>Синхронный термический анализ</i> .....  | 51        |
| 2.2  | Исследования физических свойств .....   | 52        |
| 2.2.1  | <i>Определение плотности образцов</i> .....   | 52        |
| 2.2.2  | <i>Установка и методика измерения концентрационных зависимостей сопротивления</i> ..... | 53        |
| 2.2.3  | <i>Установка и методика измерения температурных зависимостей сопротивления</i> .....    | 54        |
| 2.2.4  | <i>Расчет энергии активации электропроводности</i> .....                                | 57        |
| 2.2.5  | <i>Электрохимические исследования</i> .....   | 58        |
| 2.3  | Моделирование структуры полученных материалов.....                                      | 59        |
| <b>ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ УГЛЕРОД-АЗОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....              |   | <b>61</b> |
| 3.1  | Используемые в работе реактивы .....  | 61        |
| 3.2  | Методика синтеза углерод-азотных материалов .....                                       | 62        |
| 3.3  | Гравиметрия.....  | 63        |
| <b>ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ</b> .....                             |   | <b>68</b> |
| 4.1  | Рентгенофазовый анализ .....  | 68        |
| 4.2  | Электронно-микроскопическое исследование.....   | 74        |
| 4.3  | Количественный С, N, H – элементный анализ .....  | 80        |
| 4.4  | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....                                       | 85        |
| 4.5  | ИК-спектроскопия.....   | 90        |
| 4.6  | Синхронный термический анализ .....   | 92        |
| 4.7  | Моделирование структуры .....   | 97        |
| 4.7.1  | <i>Результаты моделирования</i> .....   | 103       |
| <b>ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ПЛОТНОСТЬ, УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ</b> |   |           |

|   |            |
|---|------------|
| <b>ЗОНЫ, И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-АЗОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b> | <b>108</b> |
| 5.1 Плотность образцов .....  | 108        |
| 5.2 Концентрационные зависимости электрического сопротивления .....       | 109        |
| 5.3 Температурные зависимости электрического сопротивления .....          | 112        |
| 5.4 Электрохимические исследования .....                                  | 114        |
| <b>ВЫВОДЫ.....</b>  | <b>117</b> |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>                             | <b>119</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....</b>  | <b>139</b> |

## СПИСОК АББРЕВИАТУР

СУ – стеклоуглерод

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – графитоподобный нитрид со структурой C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(C/N=0.75)

g-CN – графитоподобный углерод-азотный материал типа C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>

ПТИ – политриазинимид

ФФТ – фенолфталеин

СЛП – сланцевый пек

НФП – нефтяной пек

СТП – среднетемпературный каменноугольный пек

ВТП – высокотемпературный каменноугольный пек

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ИК – инфракрасный

ТГ – термогравиметрия

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

МС – масс-спектрометрия

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

СК – суперконденсатор

КПД – коэффициент полезного действия

## ВВЕДЕНИЕ

### 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. Легирование атомами азота 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, которая также 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

достигнуть 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 представляет, 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 термолитиза (ТГ–ДСК–МС)), жидкостная и газовая пикнометрия.

Для изучения электрического сопротивления и электрохимических свойств применяли измерительные ячейки оригинальной конструкции. Воспроизводимость результатов подтверждали многократными измерениями одного 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 и метод наименьших квадратов.

#### **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 проведенных 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, синтез образцов каждой серии проводили совместно. 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 Conference on Materials Science and 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.

## 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.

## Основные публикации по теме диссертационной работы

*Статьи, входящие в перечень рецензируемых научных изданий или приравненные к ним:*

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. (9 с./ 4 с.). **Перечень ВАК**

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.). **Scopus**

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.) **Перечень ВАК**

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.) **Scopus**

*Патенты:*

5. Способ получения углеродных материалов с высоким содержанием азота: Патент № 2663165/С1 / 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.

*Тезисы докладов конференции:*

6. **Zhivulin, D.E.** 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. – P. 153.

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, **D.E. Zhivulin** and etc. // Diamond and Related Materials. – 2018. – V. 83. – P. 75-79. (5 с. / 2 с.).

**Финансирование.** Исследования проведены в соответствии с планом работ по гранту, выполняемому 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)».

# ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

## 1.1 Структура углеродных материалов

Углерод - шестой элемент периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Вещества, состоящие только из атомов углерода, могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Для валентных состояний углерода возможны три целочисленных типа гибридизации электронов s- и p-симметрии ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ). Состояниям, в которых все атомы углерода имеют одинаковый тип гибридизации, соответствуют кристаллические формы трех аллотропных форм: алмаз, графит, карбин (рисунок 1.1). В XX веке было получено большое количество новых материалов со смешанной формой гибридизации [1-9].

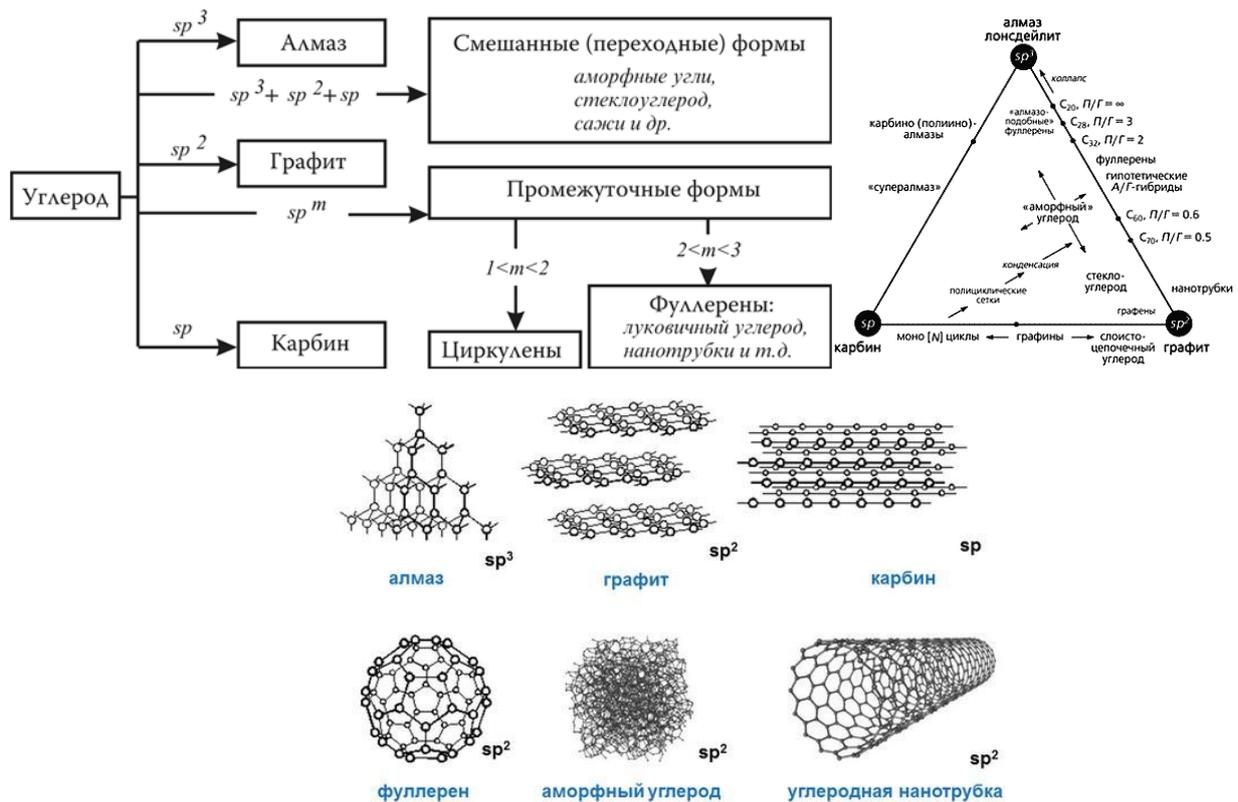


Рис.1.1 Классификационная схема аллотропных форм углерода [10]

Несмотря на большое количество уже полученных углеродных материалов на сегодняшний день теоретически предсказано существование большого

количества структур, состоящих только из атомов углерода, классификация которых представлена в работах [11,12]. Наличие большого количества разнообразных структур можно объяснить способностью атомов углерода находиться в промежуточных  $sp^m$ , где  $1 < m < 2$ ,  $2 < m < 3$  электронных состояниях [13]. Наиболее устойчивой формой углерода является графит. Другие формы углерода также можно назвать стабильными, так как их энергии активации процесса графитации достаточно велики, и при нормальных условиях такие формы также можно считать стабильными. Структурные превращения таких углеродных материалов либо невозможны вплоть до плавления (такие материалы называют неграфитируемыми), либо возможны только при воздействии высоких температур. Таким образом, все углеродные структуры можно разделить на два класса. К первому классу относятся структуры, имеющие упорядоченную кристаллическую решетку. Ко второму классу можно отнести структуры, не имеющие упорядоченной кристаллической решетки. Примером второго класса материалов могут служить аморфный алмазоподобный углерод из  $sp^3$ -гибридизованных атомов [14], а также углерод с турбостратной структурой, которая представляет собой пакеты  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, случайным образом соединённые между собой [15, 16]. Возникновение структур второго класса является следствием нарушения упорядочения структур первого класса [14, 17, 18]. На рисунке 1.2 представлена схема строения двух классов углеродных материалов.

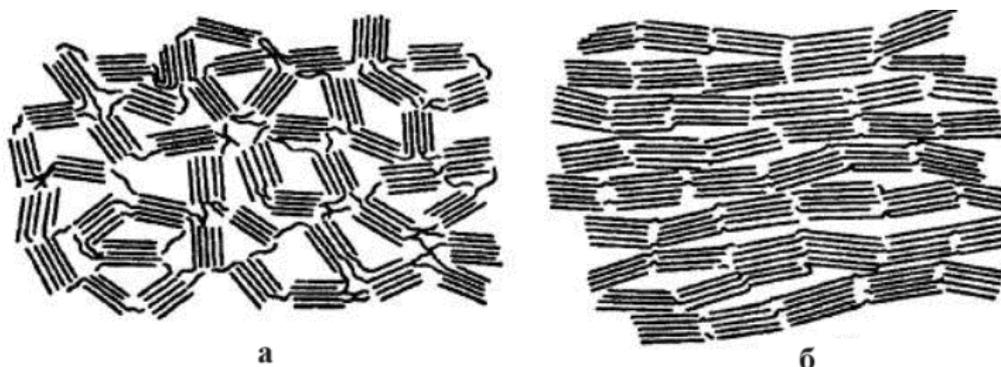


Рис. 1.2 Схема строения углеродных материалов:  
а) графитирующегося и б) неграфитирующегося [19]

В отдельный класс материалов, состоящих только из атомов углерода, следует отнести СУ. Понятие СУ было впервые введено в 1962 г. [20]. Термин СУ носит в первую очередь кристаллографический смысл и подразумевает отсутствие дальнего порядка, а также отражает, в частности, изотропность физических свойств, следствием чего является стеклообразный излом. Хотя СУ является структурно аморфным, термин СУ не является синонимом термина аморфный углерод, которым называют, например, сажу и активированный уголь [21, 22]. Ключевым отличием СУ от аморфного углерода [23] является присутствие в его структуре плоских двумерных структурных элементов, атомы которых находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, тогда как в аморфном углероде гибридизация атомов имеет случайный характер с присутствием большого количества оборванных связей. Также следует отметить, что в отличие от большинства аморфных материалов, которые кристаллизуются при температурах выше температуры стеклования, СУ является устойчивым и не подвержен кристаллизации. Получение СУ связано с нагревом исходного сырья до высоких температур, а не с быстрым охлаждением расплава, как это происходит, например, для кварцевого стекла. Несмотря на то, что СУ устойчив к графитации до температур порядка 3200 °С [24], графитация СУ всё-таки возможна либо при воздействии высокого давления и высоких температур [25], либо при температурах ниже комнатной и чрезвычайно больших давлениях [26]. Учитывая, что большая часть атомов углерода в СУ находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и содержит три  $\sigma$  и одну делокализованную  $\pi$ -связь, его ближайшим родственником среди традиционных аллотропов углерода является графит, однако нельзя считать, что СУ является аморфным графитом. За все время изучения СУ было придумано несколько моделей, описывающих его структуру [27] рисунок 1.3.

Первые представления о строении СУ были основаны на структуре, предложенной Р. Франклин [15, 28], рисунок 1.3 (а). Основой модели служило представление о том, что в структуре СУ присутствуют неупорядоченные очень маленькие хаотически ориентированные пакеты кристаллического графита,

соединенные между собой. Noda и Inagaki, применив рентгеноструктурный анализ, предложили свою модель структуры СУ [29]. Согласно предложенной ими модели тетраэдрические атомы углерода образуют основную часть поперечных связей, которые случайным образом связывают графитоподобные слои (рисунок 1.3 (б)). Слабой стороной модели является большое содержание атомов углерода, имеющих  $sp^3$ -гибридизацию, а также высокая плотность. Данная модель лучше подходит для изотропного углерода, который является графитируемым материалом. Используя электронную микроскопию, Crawford и Johnson предложили структуру (рисунок 1.3 (в)), состоящую из листа графена, которая искажена за счет наличия большого количества краевых дислокаций и малоугловых границ разориентировки структурных элементов [30]. Похожая структура была предложена Van и коллегами [31], состоящая из большого количества переплетенных кристаллитов, которые представляют собой упакованные агрегаты графитовых листов (рисунок 1.3 (д)). Используя метод электронной микроскопии, Jenkins и Kawamura [32] предложили модель, похожую на клубок перепутанных лент (рис 1.3 (г)), состоящих из атомов углерода, имеющих  $sp^2$ -гибридизацию. Слабым местом данной модели являются наличие открытых пор, что приводило бы к газопроницаемости материала, а также высокая доля атомов краев лент, которые должны быть химически активными. В модели «вложенного фуллерена», передоложенной Shiraishi [33] (рисунок 1.3 (е)), форма графеновых слоев полиэдрическая, а не лентообразная. Varborini с коллегами [34] синтезировал «губчатый углерод» (рисунок 1.3 (ж)) и предложил свою модель его структуры. По его мнению, он состоит из связанных между собой тройных минимальных поверхностных структур (шварцитов), введенных Townsend с коллегами [35]. Ключевым моментом является то, что расчеты полной энергии показали, что углеродные шварциты более стабильны, чем фуллерены [36]. Harris [37] предложил модель структуры СУ, состоящую из фрагментов изогнутых углеродных листов (фуллереноподобных), содержащих пяти- и семиугольники, а также шестиугольники. Применив метод, основанный

на дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, Юркевич с коллегами [38] показали наличие изогнутых графеновых листов (рисунок 1.3 (и)).

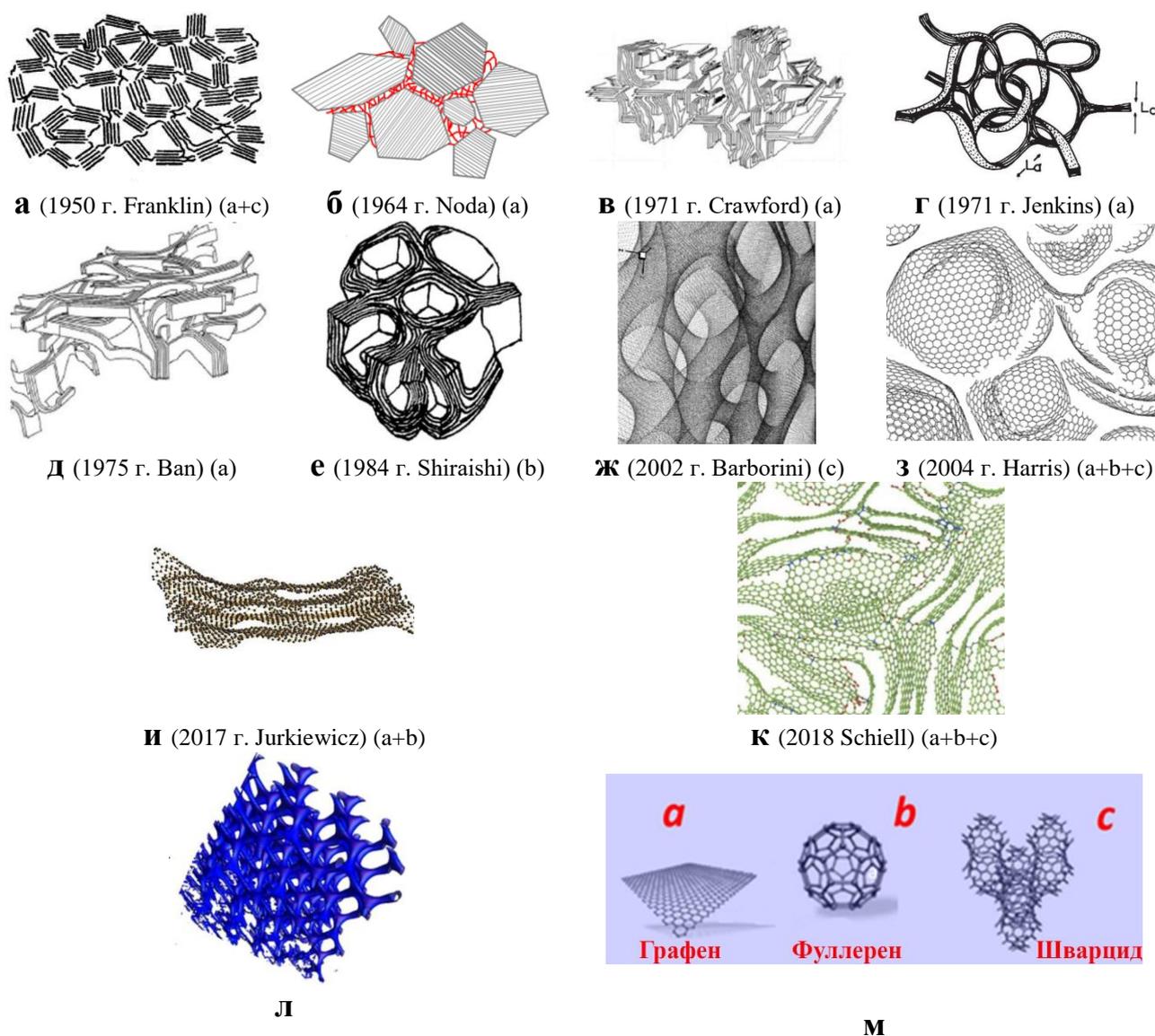


Рис. 1.3 Модели структуры СУ: а) модель Franklin для неграфитирующегося углерода, б) структура, предложенная Noda, в) схема Crawford углеродного волокна, полученного из полиакрилонитрила, г) ленточная модель СУ Jenkins, д) лентообразная модель углерода, полученного из ПВДХ, предложена Ban, е) структура СУ на основе фуллереновых полусфер Shiraishi, ж) модель на основе гироида Шварцита, з) Модель изогнутого графенового листа, предложенная Harris, и) модель сложенного дефектного графенового листа предложенная Jurkiewicz, к) Структура предложенная Shiehl, л) модель строения углеродной нанопены, м) структурные единицы, на основе которых строятся остальные модели

Присутствие изогнутых элементов в углеродных наноматериалах может быть связано с образованием топологических точечных дефектов в негексагональных кольцах (пятиугольниках, семиугольниках и высокочленных кольцах). Acharya с коллегами [39] разработали интересную модель нанопористого углерода, используя компьютерное моделирование. Суть модели заключается в том, что случайное образование связей за счет соединения ненасыщенных атомов углерода между элементарными строительными блоками из шестичленных ароматических листов приводит к их искривлению. Модель была построена на основе критерия минимального расстояния между атомами. Shiell с коллегами [40] предложили структуру со слоями сильно разориентированных листов графена (рисунок 1.3 (к)). Последняя модель (рисунок 1.3 (л)) получена на основе гироида шварцита на основе метода, предложенного Benedeki с коллегами [41, 42]. Также существуют модели структуры, которые, скорее всего, присущи углеродным нанопенам, содержащим сегменты из атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, соединенные между собой атомами, имеющими  $sp^3$ -гибридизацию, что приводит к образованию пористых структур КагOME [43] (рисунок 1.3 (л)). Подобные структуры имеют значительную открытую пористость и проницаемы для газов. Однако, несмотря на большое количество предложенных моделей, пока нет общепринятого мнения о структуре СУ, и этот вопрос является предметом научных исследований в настоящее время [44].

Графит имеет слоистую структуру. Идеальная структура графита состоит из плоских гексагональных колец, расположенных друг над другом. Все атомы в одном слое графита имеют  $sp^2$ -гибридизацию. Расстояние между соседними атомами углерода в пределах одного слоя составляет  $a_0 = 1,415 \text{ \AA}$ , а все углы между связями равны  $120^\circ$  [45]. Связь между атомами является ковалентной, энергия связи равна  $167,6 \text{ кДж/моль}$ . Известны два типа упаковки слоев в графите, которые соответствуют различным модификациям:  $\alpha$ -графит (гексагональный  $R\bar{6}3/mmc$ ) и  $\beta$ -графит (ромбоэдрический  $R(-3)m$ ). У  $\alpha$ -графита половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника (укладка ...АВАВАВА...). У  $\beta$ -графита каждый четвёртый слой повторяет

первый. Ромбоэдрический графит удобно представлять в гексагональных осях, чтобы показать его слоистую структуру (рисунок 1.4) [46]. Связь между параллельными графеновыми слоями осуществляется за счет вандерваальсовых сил [47], энергия связи равна 167,6 кДж/моль.

Реальная структура графита не является идеальной и содержит множество дефектов, таких как нарушение чередования упаковки слоев, дислокации, точечные дефекты, а также дефекты, связанные с присутствием гетероатомов, дефекты, связанные с наличием интеркалированных соединений или атомов, углерода в иных валентных состояниях [48]. Стоит отметить, что  $\beta$ -графит является метастабильной модификацией, и не встречается в чистом виде в природе, однако в природных графитах содержание ромбоэдрической модификации может достигать 30 %. При температуре 2500-3300 °К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный.

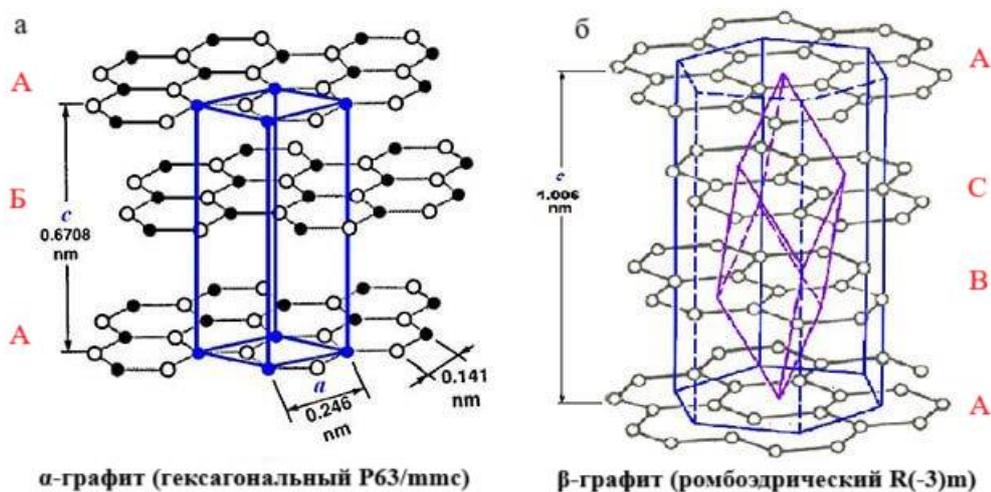


Рис. 1.4. Структура графита с различной упаковкой слоев: АВАВ...**(а)**, АВСАВС...**(б)**

За счет наличия у графита такой кристаллической решётки наблюдается сильная анизотропия свойств относительно кристаллографических осей, поэтому свойства графита принято рассматривать относительно преимущественной ориентации элементов структуры. Основными направлениями считаются гексагональная ось  $c$  и перпендикулярная ей ось  $a$ .

Кристаллические, аморфные и переходные (промежуточные) формы углерода обладают различными физико-химическими свойствами, что определяется их структурными особенностями. Синтез и изучение свойств является перспективным направлением современного материаловедения.

### 1.1.1 Получение графита

Сырьем для получения искусственного графита служат нефтяные и пековые коксы. Процесс производства можно разделить на два этапа: 1) обжиг пека (термолиз) без доступа воздуха в течение 20-40 суток при медленном повышении температуры до 1200-1500 °К. Медленный нагрев необходим для исключения образования газовых пузырей, за счет большого объема выделения газообразных продуктов; 2) процесс графитации при температуре 2800-3300 °К [49]. Достоинствами данного метода является низкая стоимость получаемого графита. К недостаткам можно отнести наличие различного рода дефектов упаковки слоев, примесных элементов, таких как железо, сера, фосфор, содержащихся в исходном сырье. Для получения химически чистого высокоупорядоченного графита применяют метод осаждения из газовой фазы. Преимуществом графита, полученного методом осаждения из газовой фазы является большая плотность (низкая пористость), однородная текстура, высокая химическая чистота и степень кристалличности [50]. К недостаткам можно отнести высокую себестоимость.

Пеком называют остатки от перегонки смолы, полученной после термической обработки твердого топлива (каменноугольного или бурого угля, торфа, горючих сланцев, древесины), или термолиза нефтяного сырья [51]. Пек представляет собой твердую массу черного цвета. При ударе пек раскалывается раковистым стекловидным изломом, под постоянной нагрузкой проявляет пластичность. Плотность различных видов пека составляет от 1200 до 1400 кг/м<sup>3</sup>. Основными характеристиками, отражающими качество пека, являются температура размягчения и зольность. Температура размягчения и зольность зависят от исходного сырья и режимов термообработки. Основным компонентом пека являются полициклические ароматические, в том числе гетероциклические

соединения, алкилфенолы, органические основания, а также продукты полимеризации и поликонденсации этих соединений. В зависимости от исходного сырья пек разделяют на древесный, каменноугольный, нефтяной и пр. Изучение низкомолекулярной составляющей пека производят путем деления его на фракции при дистилляции. Тяжелые фракции невозможно разделить путем дистилляции, так как при повышенной температуре начинается их разложение. Структурные компоненты пека представлены в таблице 1.1. Принято делить их на следующие фракции [52]:

Таблица. 1.1 Структурные компоненты пеков

| № п.п | Наименование         | Состав                        | Свойства  |
|-------|----------------------|-------------------------------|---|
| 1     | $\gamma$ – фракция   | нейтральные смолы<br>мальтены | растворимые в легком бензине<br>(гексане)                                 |
| 2     | $\beta$ – фракция    | асфальтены                    | растворимые в горячем бензоле   |
| 3     | $\alpha_2$ – фракция | карбены                       | растворимые в хинолине  |
| 4     | $\alpha$ – фракция   | карбоиды                      | нерастворимы (остаток<br>термического разложения<br>органических веществ) |

Каменноугольный пек составляет большую часть из всего получаемого в промышленности пека, так как он является продуктом производства кокса на коксохимических предприятиях. Каменноугольный пек применяется в промышленности в качестве сырья для производства различных углеродных материалов, применение которым нашлось в различных сферах промышленности [53-57]. При комнатной температуре каменноугольный пек становится твердым веществом, состоящим из смеси конденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических ароматических соединений с числом колец в одной молекуле четыре и более. Каменноугольный пек имеет некоторое количество примесей, таких как щелочные и щелочноземельные металлы, сера, азот, ванадий и др. Плотность каменноугольного пека составляет 1,31-1,33 г/см<sup>3</sup>.

В зависимости от способа получения, каменноугольный пек разделяют на среднетемпературный (точка размягчения 65-90 °С; выход летучих веществ, образующихся при термическом разложении 53-63 %) и высокотемпературный

(точка размягчения 135-150 °С; выход летучих веществ, образующихся при термическом разложении 43-54 %). Высокотемпературный пек получают путем дистилляции среднетемпературного каменноугольного пека с водяным паром или инертными газами, или обработкой расплава среднетемпературного пека воздухом.

Нелетучим остатком при дистилляции нефти является нефтяной пек. Он применяется в тех же областях, что и каменноугольный пек. Смесь каменноугольного и нефтяного пека также применяется в промышленности и называется нефтекаменноугольным пеком [58]. Химический и структурный состав каменноугольного и нефтяного пека различен. Содержание бензопирена в нефтяном пеке в три раза ниже, чем в каменноугольном [59, 60]. Нефтяные пеки характеризуются более низкой конденсированностью и наличием большого числа алкильных радикалов [61], что приводит к снижению количества коксового остатка при термолизе, а также низкого содержания  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фракций. Фракционный состав определяет технологические свойства, а именно:  $\gamma$  – фракция улучшает пластичность пеков;  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фракции придают пекам связующие свойства. Нерастворимая в хинолине  $\alpha_1$ -фракция не обладает спекающей способностью, однако она увеличивает выход коксового остатка, улучшая механическую прочность и снижая его пористость. При спекании  $\alpha_1$ -фракция играет роль центров коксообразования и предопределяет образование материала с изотропными свойствами [62].

### **1.1.2 Получение стеклоуглерода**

Стеклоуглерод является одним из наиболее востребованных углеродных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности в силу уникальных физико-химических свойств, таких как: изотропность механических свойств, газонепроницаемость, твердость, термостойкость, малый коэффициент термического расширения, низкое электрическое сопротивление и др. [63]. Впервые стеклоуглерод был получен в 1930-х годах путем термообработки

прессованных изделий из высокочистых тонкодисперсных волокон целлюлозы [64].

Сырьем для получения стеклоглерода являются производные целлюлозы (вискозное волокно), каменноугольный или нефтяной пек, синтетические смолы. Вискоза и пек являются более дешевым сырьем для получения стеклоглерода, однако их механические свойства уступают изделиям, полученным из синтетических смол. Основным материалом для получения высокопрочных СУ-волокон являются полиакрилонитрильные волокна, которые хорошо поддаются дополнительному упрочнению при вытяжке и графитации в диапазоне температур 2500-2800 °С [65]. Также для получения изделий из стеклоглерода применяют фенолформальдегидные и фурановые полимеры. Для превращения полимеров в стеклоглерод заранее сформованные изделия подвергают длительному отжигу в инертной атмосфере при температуре 800-1300 °С. В процессе термической обработки от полимеров отделяются низкомолекулярные продукты термоллиза (вода, углекислый газ, метан, водород и др.), а структура полимера обогащается новыми сшивками из углерод-углеродных связей. Процесс удаления продуктов протекает за счет диффузии сквозь объем материала и требует значительного времени. При температуре 1000 °С изделие на 90-97 % состоит из углерода. Для повышения химической чистоты изделий производится их термообработка при температурах до 3000 °С [65]. Содержание примесей в стеклоглереде определяется чистотой исходных полимеров, температурой получения стеклоглерода и, как правило, не превышает 0,02 %.

## **1.2 Структура углерод-азотных материалов**

Химическое соединение азота и углерода, не имеющее связей С-С и N-N, принято называть нитридом углерода [66-69]. Атомы углерода и азота в подобных соединениях могут иметь различную гибридизацию:  $sp$ ,  $sp^2$  или  $sp^3$ . Учитывая валентности углерода и азота, идеальная формула нитрида углерода должна соответствовать  $C_3N_4$ . Однако идеальный состав  $C_3N_4$  достигается редко, так как в конечной структуре всегда присутствует некоторое количество водорода [70]. В

настоящее время большое количество публикаций посвящено методам синтеза и изучению свойств графитоподобной модификации нитрида углерода, которую принято обозначать как  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Для того, чтобы показать наличие водорода в графитоподобном углерод-азотном материале, близком по составу к  $\text{C}_3\text{N}_4$ , иногда применяют обозначение  $g\text{-CN}$  [70]. Различные формы нитридов углерода, встречающиеся в литературе, обобщены на рис. 1.5.

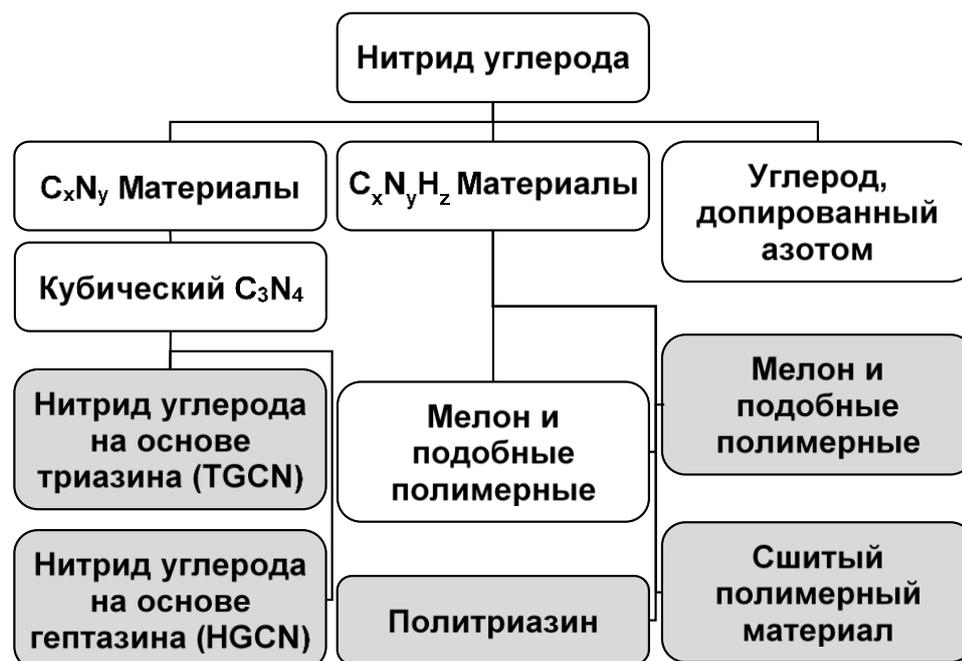


Рис. 1.5 Разновидности состава, структуры, происхождения и разные варианты применения названия нитрида углерода. Серым фоном выделен графитоподобный  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Также к нитридам углерода в расширенном понимании относят легированные азотом графиты и графены, которые содержат в своей структуре несколько процентов атомов азота, случайно расположенных в структуре с  $sp^2$ -связями (рисунок 1.6).

Графитоподобные материалы, допированные азотом, обладают полупроводниковыми свойствами и находят применение в качестве сенсоров, элементов для накопления [71] и преобразования [72] энергии, а также в качестве катализаторов [73]. Допирование  $g\text{-CN}$  наночастицами металлов, образующих каталитические центры, позволяет получить материалы, обладающие высокой

фотокаталитической активностью [74, 75]. К ним также относятся электрохимически и каталитически активные материалы, которые получены путем внедрения молекул, богатых азотом, в углеродсодержащую матрицу [76].

На рисунке 1.6 представлена тройная диаграмма углерод-азотных материалов, учитывающая тот факт, что в большинстве научных работ в синтезируемых материалах неизбежно присутствует водород. Материалы, которые можно отнести к твердым растворам азота в углероде, имеют зарубежное название N-doped carbon, группируются вблизи чистого углерода [70, 77, 78], а материалы, представляющие собой графитоподобный нитрид углерода, имеющий общепринятое название в зарубежной литературе g-CN, расположены вдоль красной линии на диаграмме, проведенной из точки, состав которой соответствует мелону, до точки с составом  $C_3N_4$ . Цепочка превращений от меламина (или дициандиамида) к нитриду углерода происходит за счет потери аммиака  $NH_3$ . Полная потеря аминогрупп соответствует составу нитрида углерода на основе триазина (TGCN).

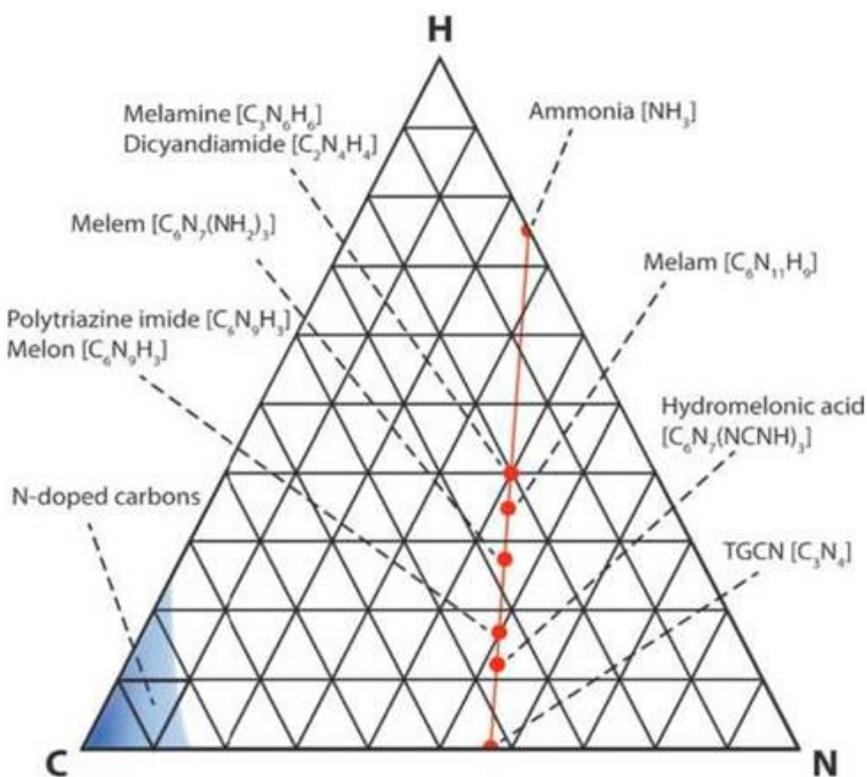


Рис. 1.6 Тройная диаграмма углерод-азотных материалов [70]

Вместе с тем известны примеры углерод-азотных материалов, например, полученных термоллизом меламинаформальдегидных смол [79], которые не имеют графитоподобной структуры и могут быть отнесены по строению к стеклоуглероду.

Нитрид углерода  $C_3N_4$  привлекает к себе большое внимание, так как представляет собой полимерный полупроводниковый широкозонный материал [67]. Квантово-химические расчеты, основанные на структуре  $C_3N_4$  [80], предсказывают наличие у него уникальных физических и химических свойств, что делает этот материал весьма перспективным [81].

### 1.2.1 Структура и свойства нитрида углерода с соотношением $C/N=0,75$ ( $C_3N_4$ )

В 1989 году было теоретически предсказано, что атомы углерода и азота в соотношении  $C/N=0,75$  или  $C_3N_4$  способны образовывать стабильные кристаллические решётки. В качестве прототипа для моделирования был выбран нитрид кремния  $\beta-Si_3N_4$ , в котором атомы кремния были заменены на атомы углерода. По аналогии с нитридом кремния  $\beta-Si_3N_4$  теоретически рассчитанный новый материал на основе атомов углерода и азота стали называть  $\beta-C_3N_4$  или  $\beta$ -модификация нитрида углерода [82]. Теоретические расчеты давали прогноз того, что данный материал будет обладать твердостью, превосходящей алмаз. Однако стоит отметить, что на данный момент отсутствует информация об успешном синтезе нитрида углерода с подобной структурой. Расчетное значение ширины запрещенной зоны для  $\beta-C_3N_4$  составило  $6,4 \pm 0,5$  эВ [83]. Позже были описаны две другие структуры [84], которые были названы кубическим нитридом углерода и графитоподобным нитридом углерода, получившим общепринятое обозначение в зарубежной литературе как  $g-C_3N_4$ . В дальнейшем Хемли и Тетер рассчитали пять структур нитрида углерода, включая  $\alpha-C_3N_4$ ,  $\beta-C_3N_4$ , псевдокубический  $C_3N_4$ , кубический  $C_3N_4$  и графитовый нитрид углерода  $g-C_3N_4$  с шириной запрещенной зоны 5,49, 4,85, 4,13, 4,30 и 2,88 эВ соответственно [85] [90]. Элементарные ячейки представленных структур приведены на рисунке 1.7.

По данным моделирования предложенных структур нитрида углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является наиболее стабильным аллотропом обладающий наименьшей энергией.

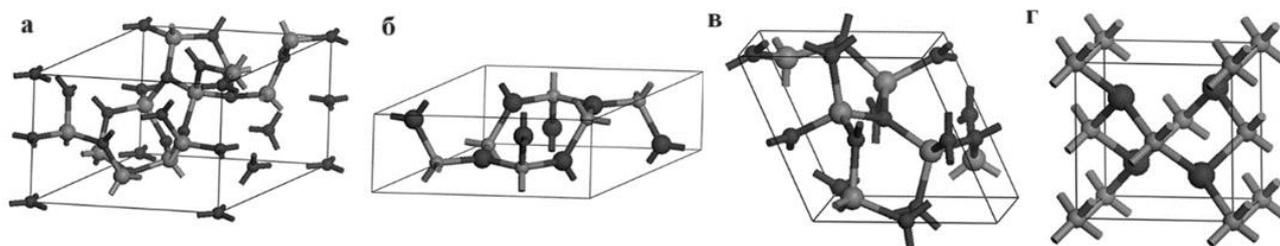


Рис. 1.7. Элементарные ячейки  $\text{C}_3\text{N}_4$ : (а)  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ , (б)  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , (в) кубический- $\text{C}_3\text{N}_4$  и (г) псевдокубический- $\text{C}_3\text{N}_4$ . Атомы углерода и азота изображены в виде больших и маленьких шариков соответственно [86]

Графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  имеет три основные структурные формы: гексагональная форма на основе колец s-триазина, соединенных между собой атомом азота, орторомбическая форма со структурой на основе s-триазина, где кольца расположены друг над другом, и структура на основе колец гептазина, соединенных между собой атомом азота [86-88, 86]. Перечисленные формы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  представлены на рисунке 1.8. По данным расчетов, структура  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на основе гептазина является наиболее стабильной среди всех аллотропных форм [89]. Также стоит отметить, теоретически были рассчитаны и другие структуры с заданным соотношением, но учитывая низкую стабильность синтез подобных структур практически невозможен.

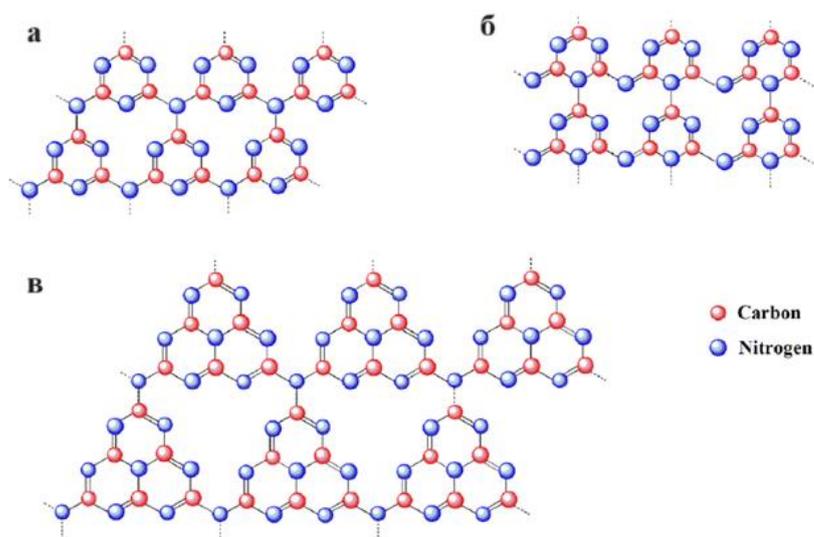


Рис. 1.8. Кристаллическая структура трех форм  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , рассматриваемых как один графитоподобный слой: (а) гексагональная форма на основе триазина, (б) орторомбическая форма на основе триазина, (в) структура на основе гептазина [68]

Графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  является термически стабилен до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , что подтверждают данные термогравиметрического анализа, химически стабилен и не растворяется в разбавленных кислотах, щелочах или органических растворителях [90]. Эти важные свойства определяют возможность применения в условиях окружающей среды, что важно для практического применения. Также следует отметить, что графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  обладает высоким показателем преломления, хорошей теплопроводностью, низким коэффициентом трения, высокой прочностью поперек оси  $c$ , уникальными электрическими и каталитическими свойствами [91].

### **1.2.2 Обзор методов получения и некоторых свойств углерод-азотных материалов с различным соотношением C/N**

С момента теоретически предсказанной структуры нитрида углерода с соотношением  $C/N=0,75$  было произведено множество попыток синтеза данного соединения. Продуктами различных вариантов синтеза нитрида углерода, как правило, являлись материалы в виде порошков, имеющие низкую степень кристалличности, а также содержащие значительную концентрацию как водорода. Соотношение  $C/N$  варьировалось как больше, так и меньше  $0,75$ . Концентрация азота, водорода и других гетероатомов, степень кристалличности, структура углерод-азотных материалов, а также физико-химические свойства определяются методом получения и выбора исходных компонентов.

В 1979 году появляются первые публикации, посвященные синтезу углерод-азотных материалов, которые получили название парацианогены с общей формулой  $(CN)_2$ , которые также можно назвать нитридом углерода [92]. Долгое время структура парацианогена оставалась неизученной [93]. Первые представления о структуре парацианогена были опубликованы в работе [94]. Пленки парацианогена, полученные путем реактивного высокочастотного распыления углерода в азоте с последующей полимеризацией, позволяют получить соединение  $C_2N_2$ [92]. Парацианоген представляет собой черный

порошкообразный полимер с высокой молекулярной массой. На основании данных ИК-спектроскопии было установлено наличие в данном материале сопряженных C-C, C=C, C-N и C=N связей.

Углерод-азотные материалы со структурой графита могут быть получены различными способами. Большинство синтезируемых материалов являются аморфными с относительно низким содержанием N (1-15 масс. %) [95, 96]. Методы получения включают лазерное или магнетронное распыление углерода в среде азота [96-98], CVD [96, 99], обработку углеродных материалов молекулами, богатыми азотом (например, аммиаком) [96, 100-106], термолиз азотсодержащего полимера [96, 107, 108, 109-111] или ионной жидкости [96], аминсахара [112], терефталонитрила [113], динатриевой магниевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты [114] или газообразных пиридина или пиррола [115-119].

Наиболее простым и доступным способом получения графитоподобного  $C_3N_4$  является термолиз различных прекурсоров, таких как меламина, мочевины, тиомочевины, дицианамид при 450–600 °C [119]. Меламин является наиболее подходящим веществом, так как дает более чистый и лучше кристаллизованный относительно других прекурсоров продукт с более высоким выходом. С другой стороны, известен промышленный метод получения графита, заключающийся в медленном термолизе дешевого каменноугольного или нефтяного пека при 500–1000 °C [65]. Совместный термолиз пека и меламина, вероятнее всего, должен привести к образованию твердого раствора азота в графите. Тем не менее метод получения, легированного азотом графитоподобного материала из пека и меламина, до сих пор никогда не был исследован.

Не менее интересным с точки зрения физических и химических свойств является СУ. Легирование СУ может быть перспективным с точки зрения получения материала с новым комплексом физических и химических свойств. СУ можно получить термолизом фенолформальдегидных смол при 500–1000 °C [65]. Фенолфталеин имеет важное преимущество по сравнению с близкородственной фенолформальдегидной смолой, поскольку он представляет собой

однокомпонентный предшественник высокой чистоты [121]. Известно, что термическое разложение сшитых ароматических полимеров приводит к высоким выходам углерода [122]. Это позволяет ожидать образования высококачественного СУ с развитыми углерод-азотными связями путем совместного термоллиза фенолфталеина и меламина. Тем не менее о методе получения СУ, легированного азотом из фенолфталеина и меламина, также ранее никогда не сообщалось.

Литературный обзор позволил дать оценку концентрации азота в материалах, полученных путем пиролиза различного рода предшественников (рисунок 1.9). С одной стороны, увеличение температуры пиролиза должно приводить к формированию более совершенной структуры (и меньшему количеству примесей кислорода и водорода), с другой – повышение температуры приводит к потере атомов азота.

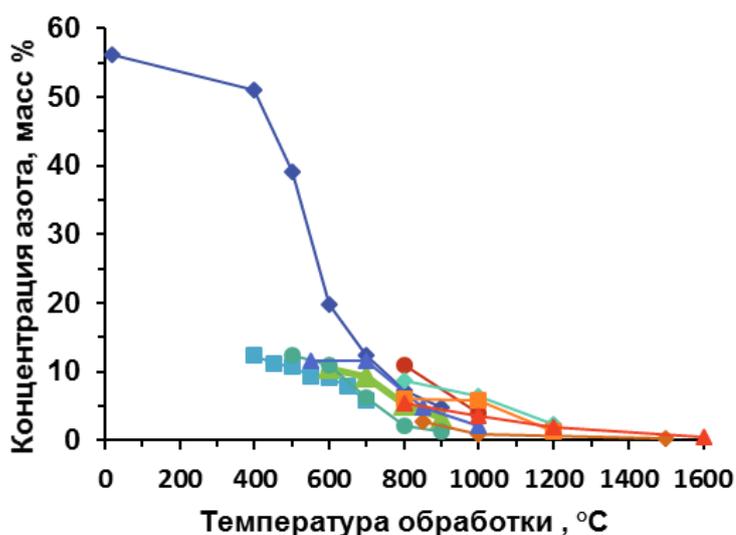


Рис. 1.9 Концентрация азота, достигнутая различными авторами путем термоллиза различного рода предшественников в зависимости от температуры обработки

Таким образом, несмотря на богатую историю синтеза подобных материалов, концентрация азота в большинстве случаев не превышает 15 масс. %. Есть лишь незначительное количество публикаций, в котором концентрация азота в получаемых из меламиноформальдегидной смолы материалах при 500 °C достигает 39 масс. %. Учитывая этот факт, можно сделать вывод, что поиск

методов получения углеродных материалов с высоким содержанием азота является актуальным.

### 1.3 Виды структурных дефектов углерод-азотных материалов

Дефекты структуры в значительной мере влияют на свойства материалов. Изменяя количество и типы дефектов в материале можно эффективно управлять его свойствами [123]. Введение дефектов в материал сопровождается процессом локализации электронов, искажением кристаллической решетки, разрывом и преобразованием химических связей, что приводит к изменению электронной структуры [124]. К примеру, увеличение количества вакансий способно привести к образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводникового материала [125]. Дополнительные энергетические уровни влияют на электрические и фотокаталитические свойства [126-128]. Тип вакансии и её распределение могут по-разному влиять на свойства материалов [129]. Изучение и классификация дефектов являются очень важным для прогнозирования свойств синтезируемых материалов. Схематическое изображение наиболее вероятных структурных дефектов в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  представлено на рисунке 1.10.

Углеродный дефект возникает в результате разрыва ковалентной связи между атомами углерода и азота с образованием ненасыщенных атомов азота [131]. Например, синтез образцов с углеродным типом дефекта можно получить путем нагревания  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в среде аммиака ( $\text{NH}_3$ ) [130].

В структуре  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  возможны три типа дефектов, вызванных отсутствием атома азота: дефекты типа  $\text{N}-(\text{C})_3$  (отсутствие атома азота, связанного с тремя атомами углерода),  $\text{C-N-C}$  и  $\text{C-N=C}$  (отсутствие мостикового атома азота). Перечисленные типы дефектов приведены на рисунке 1.10. Наиболее вероятно присутствие дефектов типа  $\text{C-N-C}$  и  $\text{C-N=C}$ , так как энергия связи атомов азота в конфигурации  $\text{N}-(\text{C})_3$  несколько выше [132], чем в конфигурации  $\text{C-N-C}$  и  $\text{C-N=C}$ . В работе [133] предложен способ получения дефектов, связанных с отсутствием атома азота в кристаллическом  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  путем термической обработки  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в

смеси солей KCl и LiCl, гомогенизированной в агатовой ступе, при температуре 550 °С в атмосфере воздуха. В работе [132] введение дефектов проводили путем нагревания углеродного материала с высоким содержанием азота в среде водорода.

Кроме дефектов, связанных с отсутствием в структуре атома азота или атома углерода, возможно образование дефектов, связанных с наличием амино-(-NH/NH<sub>2</sub>) и цианогруппы(-C≡N), рисунок 1.10 в, г. Аминогруппы неизбежно образуются при реакции термической полимеризации [134]. К примеру, термическая обработка углерод-азотных материалов при 520 °С в атмосфере Ar в течение 2 ч позволяет получить дефекты, связанные с отсутствием атома углерода и присоединением аминогруппы.

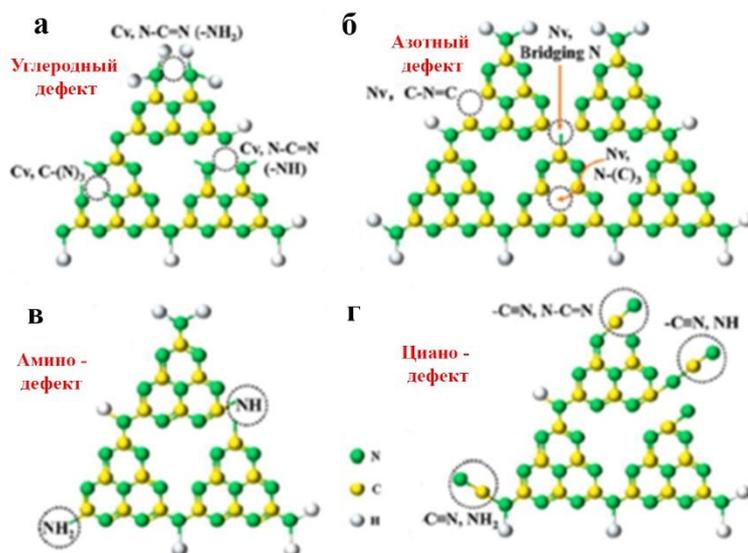


Рис. 1.10 Схематическое изображение структурных дефектов: углеродный дефект  $c_v$  (а), азотный дефект  $n_v$  (б), аминодефект (в), цианодефект (г) [130]

Может существовать два типа дефектов, связанных с присоединением цианогрупп (-HN-C≡N) и (=N-C≡N), рисунок 1.10 г. Цианогруппы (-C≡N) имеют электроотрицательный характер вследствие того, что атомы азота более электроотрицательны, чем атомы углерода [135]. В работе [136] подобные дефекты были специально получены путем фторирования образцов с последующим термическим дегидрофторированием. Подобный способ позволяет получать как цианодефекты, так и дефекты, связанные с отсутствием атомов

азота. Наличие цианогрупп подтверждалось присутствием полосы поглощения  $2177\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектре [137].

#### **1.4 Методы исследования углерод-азотных материалов**

Исследования структуры и химического состава углерод-азотных материалов со структурой графита является наиболее важным для изучения влияния концентрации азота, водорода и других гетероатомов на физико-химические свойства. Изучение структуры получаемых материалов является непростой задачей ввиду того, что продуктами синтеза, как правило, являются материалы с большим количеством дефектов и низкой степенью кристалличности. Точное определение концентрации основных компонентов С, N, H, O может быть затруднено ввиду того, что эти компоненты присутствуют в любых окружающих нас предметах и зачастую результат исследования может быть искажён за счет загрязнения этими элементами исследуемого образца. Для исследования и уточнения химического состава и структуры углерод-азотных материалов применяются различные методы физико-химического анализа. В большинстве случаев для точного описания исследуемого материала необходимо использовать комплекс различного рода методов. В данной главе описаны методы, которые наиболее информативны для изучения подобных материалов. Представлены основные результаты других авторов, применяющих данные методы для изучения углерод-азотных материалов со структурой азота.

##### **1.4.1 Микроскопические методы исследования**

Микроскопическое исследование относится к методам изучения морфологии поверхности и наблюдения дефектов [138]. Существует несколько микроскопов, применяемых для этого: сканирующий электронный микроскоп, просвечивающий электронный микроскоп, а также атомно-силовой микроскоп [139-141]. В работе [142] образование вакансий в слоях было подтверждено с помощью СЭМ- и ПЭМ-исследования углеродного материала с высоким содержанием азота, модифицированного борогидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). Атомно-силовая микроскопия и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

в темном поле с коррекцией аберраций (HAADF-STEM) успешно были использованы для изучения дефектов в структуре углеродных материалов с высоким содержанием азота [143].

#### 1.4.2 Дифракционные методы

Рентгеновская дифракция является основным методом, используемым для определения структуры твердых тел [144]. Большинство дифрактограмм g-CN, представленных в литературе, имеют схожие особенности, прежде всего это основной рефлекс при  $26-28^\circ 2\Theta$  (излучение CuK $\alpha$ ). Присутствие данного рефлекса, как правило, объясняется наличием графитоподобной слоистой структуры с межплоскостным расстоянием 3,2-3,4 Å [81, 145, 146]. Любое соединение, содержащее дискотические компоненты, уложенные примерно в плоском порядке, или полимерные звенья, расположенные с примерно регулярным интервалом, также может привести к аналогичному результату. Наблюдение пиков на дифрактограммах для материалов g-CN не означает непосредственно наличия графитовых листов внутри структуры. Для выявления структуры углерод-азотных материалов применяются методы, основанные на моделировании картины рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов и сравнение их с экспериментально полученными данными [147, 148].

Графит содержит плоские листы графена, уложенные по схеме AB с симметрией пространственной группы  $R\bar{6}_3/mmc$ . Дифрактограмма такого графита содержит один интенсивный рефлекс от плоскости (002), соответствующий межслоевому расстоянию 3,36 Å [149]. Дифрактограммы углеродных материалов с разной степенью совершенства структуры похожи на дифрактограмму графита. Нарушение совершенства структуры приводит к уширению рентгеновского максимума, увеличению межплоскостного расстояния и, как следствие, смещению рентгеновских максимумов в сторону меньших углов  $2\Theta$  [150].

Дифрактограмма кристаллического g-CN (рисунок 1.11) содержит основной рефлекс при угле  $2\Theta 26,5^\circ$  и дополнительный при угле  $24^\circ$ , а также слабые

рефлексы около  $50^\circ$  и  $56^\circ$  [151]. Экспериментально полученная дифрактограмма соответствует пространственной группе  $P6/m2$ . Предполагается, что плоские листы  $C_3N_4$  укладываются по схеме АВ по типу графита. Вместе с тем получение фотографий при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представленных в том же исследовании, предполагает укладку слоев по типу АВС, пространственная группа  $P6_3cm$ .

Расчетные дифрактограммы для плоских листов  $g-C_3N_4$  и обеих схем укладки представлены на рисунке 1.11. Стоит отметить, что по данным компьютерного моделирования, изолированные листы  $g-C_3N_4$  не могут быть плоскими [151]. Укладка изогнутых листов  $g-C_3N_4$  по схеме АВ или АВС должна приводить к образованию дополнительных рефлексов на дифрактограмме при больших углах  $2\Theta$  (рисунок 1.11). Можно сделать вывод о том, что истинная структура  $g-CN$  ещё не полностью решена, однако результаты ПЭМ и анализ состава указывают на триазиновую природу слоев  $g-C_3N_4$ .

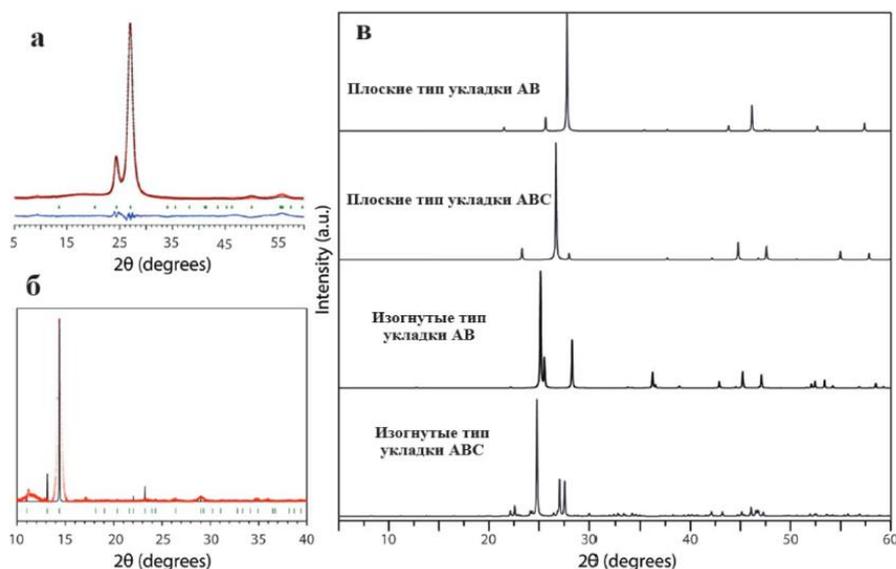


Рис.1.11 Дифрактограмма кристаллического  $g-CN$ : Экспериментально полученная дифрактограмма ( $CuK\alpha$ ) (а), данные синхротронной рентгеновской дифракции ( $\lambda=0,827127 \text{ \AA}$ ) (б), смоделированные дифрактограммы (излучение  $Cu \text{ Ka}$ ) для различных способов укладки плоских и изогнутых слоев  $g-C_3N_4$  (в) [151]

Синтез  $g-C_3N_4$  в более равновесных условиях, а именно в эвтектической расплавленной смеси солей  $LiBr-KBr$ , приводит к более упорядоченному расположению атомов в кристалле и более узким и интенсивным рефлексам

(рисунок 1.12) [152, 153]. Важно отметить, что на дифрактограммах, полученных от «эвтектических» образцов большая часть рефлексов обусловлена наличием элементов внедрения, таких как Cl, Br и др., которые образуют дополнительные плоскости отражения.

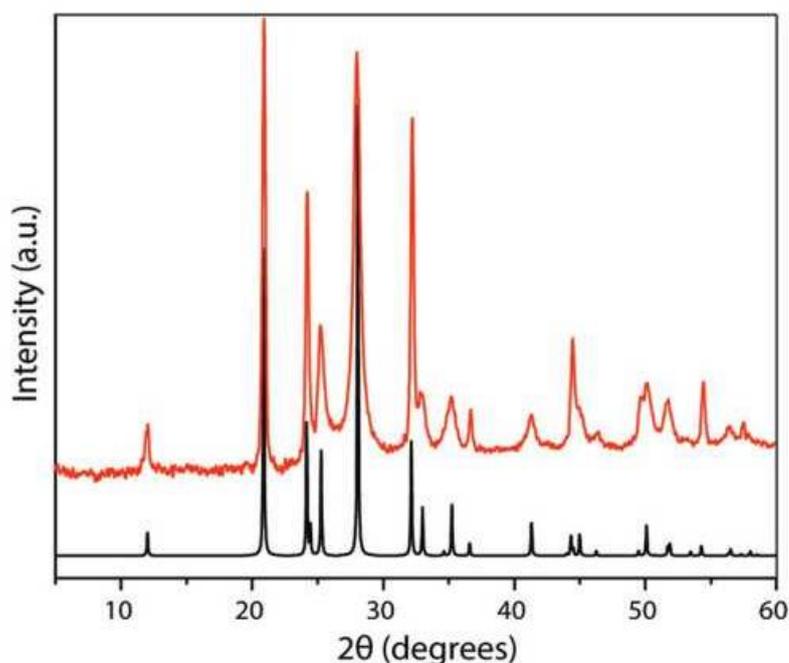


Рис. 1.12 Порошковая дифрактограмма (излучение Cu K $\alpha$ ) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученного из дициандиамида в процессе его термолиза в эвтектической смеси LiBr-KBr (красный). Модельная дифрактограмма показана черным цветом [153]

### 1.4.3 Метод ИК-спектроскопии

Метод ИК-спектроскопии широко используется для выявления структуры и определения химического состава всех классов молекулярных, полимерных и твердых соединений. Первые попытки применения метода ИК-спектроскопии для получения структурных моделей углерод-азотных материалов были представлены в работах [154-156]. Важно отметить, что в ИК-спектрах большинства изученных материалов присутствуют полосы поглощения в диапазоне 2800-3200 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие связей NH. Учитывая этот факт можно предположить, что большинство изученных материалов можно отнести к структуре C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, а не к g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [157-164].

Валентные колебания  $\text{-NH}_2$  кристаллического меламина ( $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ ) характеризуются наличием двух острых пиков поглощения  $3469$  и  $3419\text{ см}^{-1}$ , которых относят к симметричной и антисимметричной моде валентных колебаний N-H связей. ИК-спектр мелема ( $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$ ), который содержит в своей структуре центральное гептазиновое звено  $\text{C}_6\text{N}_7$ , идентичен спектру меламина [165] [177]. В спектре мелона присутствуют полосы поглощения  $3250$  и  $3070\text{ см}^{-1}$ , их относят к мостиковым  $\text{-NH-}$  и концевым  $\text{-NH}_2$  группам, которые участвуют в водородных связях (рисунок 1.13) [166].

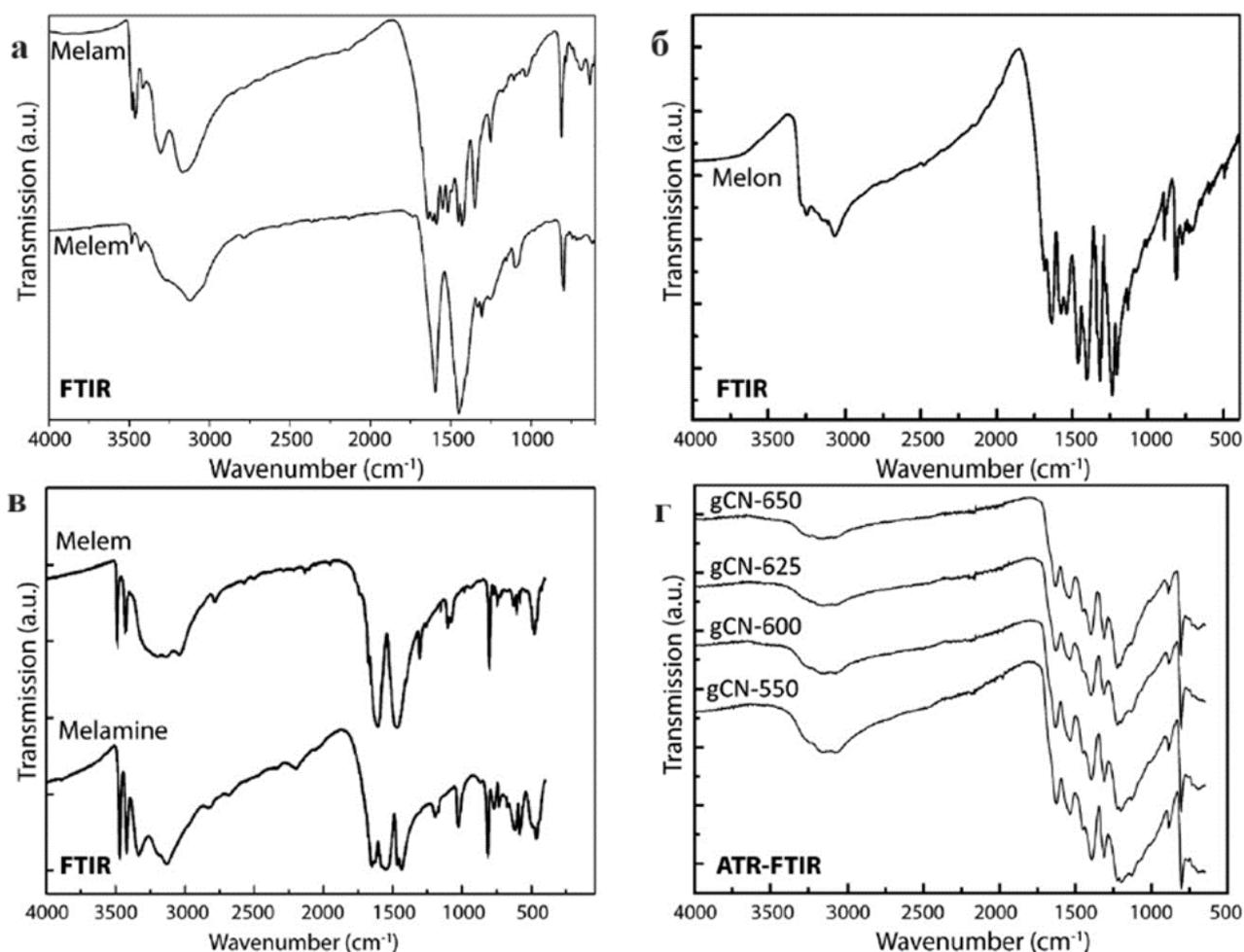


Рис. 1.13 ИК-спектры молекулярных и полимерных соединений  $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ : мелам и мелем [167] (а), мелон [166] (б), мелем и меламина [165] (в), полимерные соединения, образованные путем термической конденсации из смесей меламина/дициандиамида при различных температурах (г)

Изучение спектров углерод-азотных материалов, не содержащих в своей структуре водорода, удалось на тонких слоях  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , полученных методом химического осаждения из газовой фазы  $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  или  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

[168]. В спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в интервале 1150-1650  $\text{cm}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям связей C-N в плоскости графитовых слоев. ИК-спектр, полученный при помощи компьютерного моделирования для одного слоя этой структуры содержит 3 сильных пика, которые хорошо коррелируют с экспериментально полученным спектром (рисунок 1.14) [168]. Широкая полоса поглощения, наблюдаемая в экспериментально полученном спектре, может быть связана с разупорядоченной структурой, наличием дефектов структуры и напряжений.

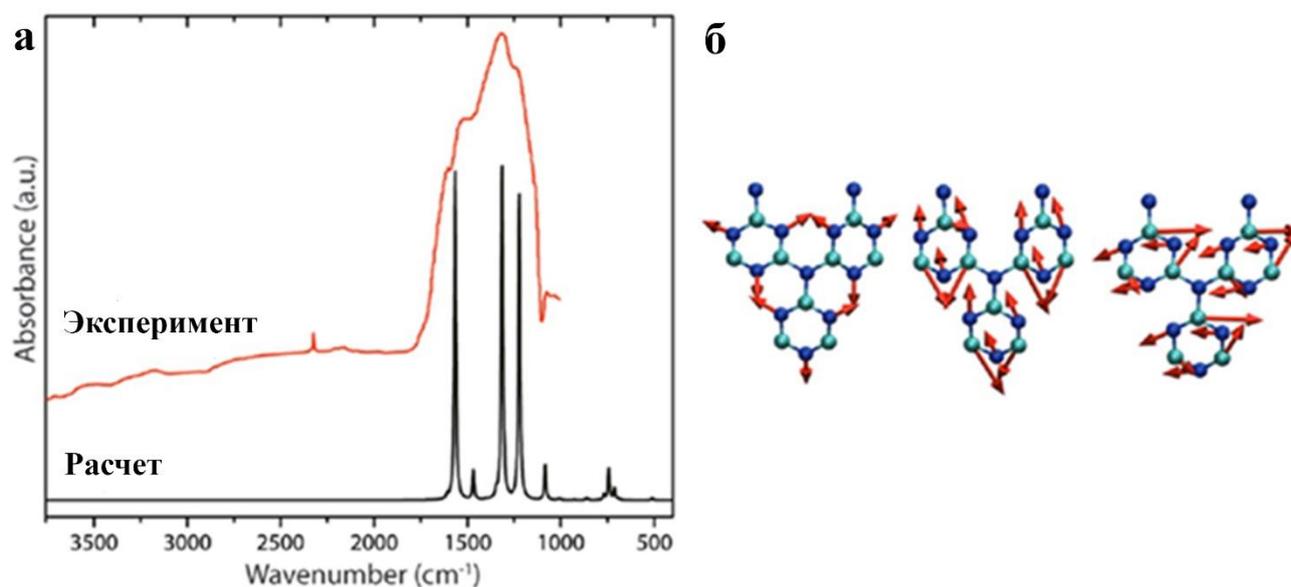


Рис. 1.14 ИК-спектры  $\text{C}_3\text{N}_4$ [181]: экспериментальный и расчетный спектры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на основе триазина (а), основные моды колебаний для одного слоя  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  на основе триазина (б) [70]

ИК-спектры углерод-азотных материалов, полученных термолизом предшественников, содержат большее количество острых пиков поглощения, расположенных в области 700-1700  $\text{cm}^{-1}$ . По аналогии с органическими молекулярными соединениями их можно отнести к валентным и изгибным колебаниям NCN/CNC, а также к деформационным модам  $\text{NH}_2$ , которые, вероятно, в основном сосредоточены в области более высоких частот, между 1550-1700  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок 1.13) [166].

Полосы поглощения с волновыми числами 1626, 1550, 1396, 808  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются в спектре образца  $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , полученного термолизом смеси меламина

и дициандиамида при температуре 550-650 °С, [169], что указывает на наличие структуры на основе гептазина (рисунок 1.13).

Острый пик с волновым числом 800 см<sup>-1</sup> присутствует в молекулярных соединениях из полимерных материалов g-CN, которые имеют структуру гептазина [156, 165, 166, 170-173]. При термической конденсации меламина с образованием мелема на протяжении всего процесса полимеризации сохраняется полоса поглощения с волновым числом 800 см<sup>-1</sup> [170]. Эта очень узкая полоса была отнесена к «дышащим» колебаниям третичного атома азота вдоль оси, перпендикулярной плоскости гептазинового кольца [170] и может быть найдена во всех продуктах термолиза мелона, вследствие чего может служить индикатором присутствия g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### **1.4.4 Метод фотоэлектронной спектроскопии**

Метод РФЭС является стандартным для химического анализа и анализа структуры поверхности материалов. При изучении углерод-азотных материалов данный метод используют для определения стехиометрического соотношения N:C, определения типов связей и ближайшего окружения атомов, а также присутствия и концентрации гетероатомов [174]. Этот метод позволяет получить информацию о химическом составе поверхностного слоя образца толщиной от 1 до 10 нм. Недостатком метода является то, что химический состав поверхности образца может значительно отличаться от химического состава внутреннего объема этого же образца. Искажение результатов анализа возможно также за счет эффектов, связанных с зарядкой образца во время анализа, способом крепления образца, и загрязнением образца при подготовке к анализу.

Изменение положения и формы пиков РФЭС-спектра происходит за счет изменения энергии связи атомов, которая зависит от их ближайшего окружения. Расшифровка спектров производится путем разложения спектральной линии на гауссовы компоненты. Для очистки исследуемого образца от поверхностного загрязнения возможно травление образца ионами аргона непосредственно внутри измерительной камеры. Компенсировать зарядку образца возможно за счет

электронной пушки [175]. Для калибровки спектрометра обычно применяется эталон, изготовленный из высокоориентированного пиролитического графита, обладающий единственной узкой полосой в спектре с энергией связи С-С284,8 эВ. Основным препятствием при получении количественных данных о химическом составе является то, что аналитический сигнал может быть получен частично от образца и частично от двустороннего токопроводящего скотча, содержащего в своем составе углерод, на который, как правило, крепят исследуемые образцы. Для того, чтобы избежать искажения результата, с образцами, содержащими в своем составе углерод, довольно часто применяют металлическую фольгу или мягкий чистый металл типа индия. На рисунке 1.15 приведены обзорные спектры различных углерод-азотных материалов, а также спектр двустороннего токопроводящего скотча, содержащего в своем составе углерод, при помощи которого обычно производится фиксация образца.

В спектре меламина наблюдается наличие сильного пика N1s с энергией связи 400 эВ (рис. 1.17). Так же, как и в углеродном скотче, в спектре меламина присутствует линия O1s, но ее интенсивность значительно меньше. Вероятнее всего, линия O1s получена от углеродного скотча, на который приклеен образец. Основная компонента линии C1s меламина соответствует энергии связи 287,5 эВ. Положение основной линии C1s отличается от положения основной линии в углеродном скотче, что объясняется наличием  $sp^2$ -связанных атомов углерода и азота внутри s-триазинового кольца (рис 1.17) [176]. Линию N1s для меламина можно разложить на две основных компоненты с равной интенсивностью, что соответствует молекулярной структуре (рис. 1.17 (б)). Компонента с энергией связи 392,8 эВ соответствует атомам азота С-N=C в триазиновых кольцах, а вклад при 399,0 эВ - группам С-NH<sub>2</sub>. Для того, чтобы получить спектр от углерод-азотного материала со структурой гептазина, был приготовлен циамелурат калия C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>K<sub>3</sub>, (рис. 1.16 (б) с составом С: 19,18 % (теоретически 21,5 %), N: 28,93 % (теоретически 29,2 %), с некоторым дополнительным содержанием Н (0,28 %).

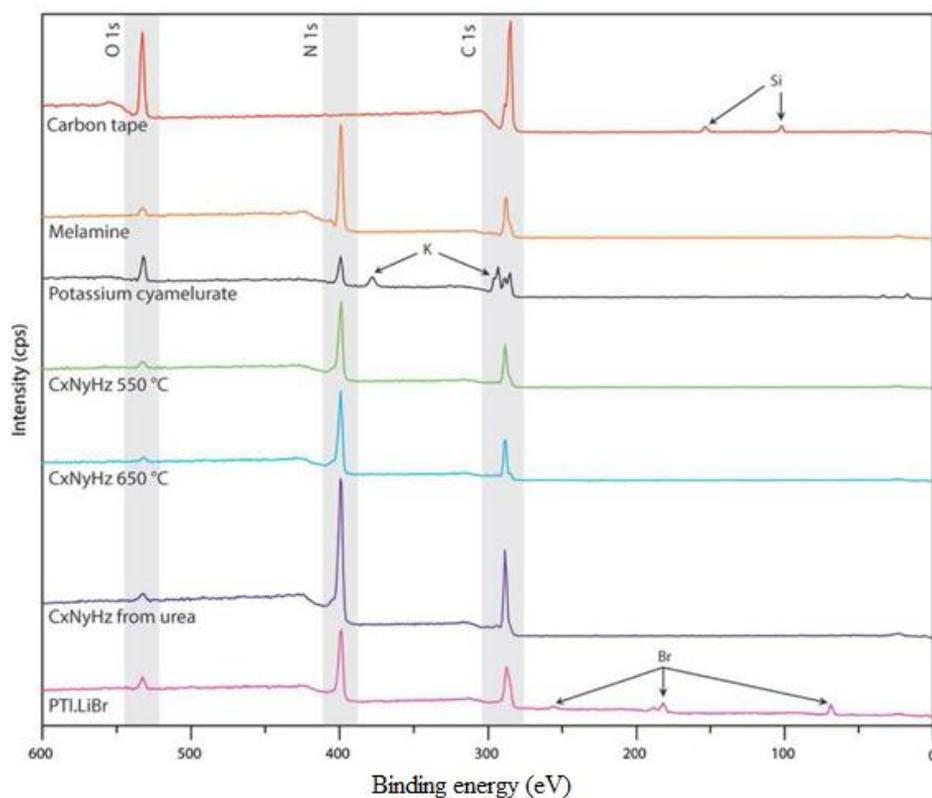


Рис. 1.15 Обзорные спектры XPS двустороннего скотча и некоторых углерод-азотных материалов [70]

Компонента с энергией связи 284,8 эВ относится к основному пику С-С, компонента с энергией связи 286,1 эВ обусловлена наличием связи С=О, компонента с энергией связи 288,7 эВ обусловлена наличием О-С=О.

Молекулярный кристаллический меламина содержит в своей структуре изолированное звено s-триазина с тремя заместителями -NH<sub>2</sub> (рисунок 1.16) [67].

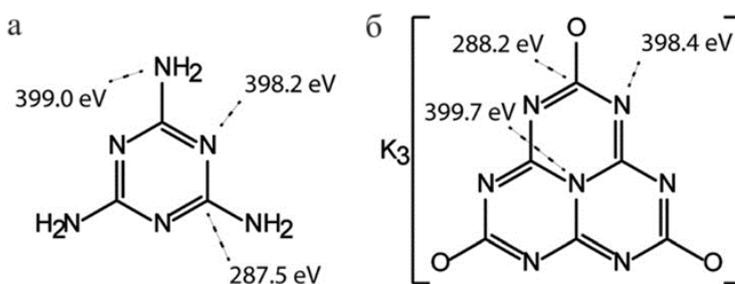


Рис. 1.16 Структурные представления молекул с характерными энергиями связи: меламина (а), циамелурата калия (б) [67]

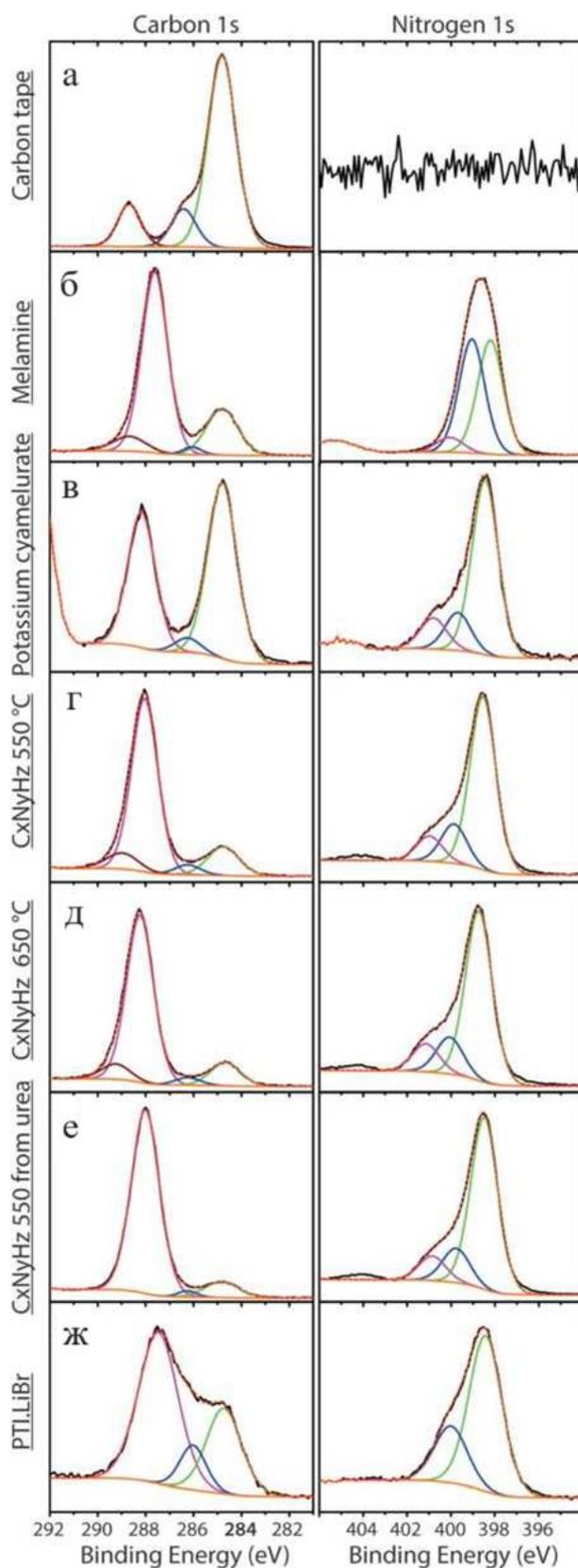


Рис. 1.17 РФЭС-спектры углеродной ленты и материалов на основе  $C_xN_yH_z$  в областях C1s (слева) и N1s (справа): углеродный скотч (а), меламин (б), циамелурат калия (в),  $C_xN_yH_z$  - 550 °C (г),  $C_xN_yH_z$  - 650 °C (д),  $C_xN_yH_z$ , полученный путем термоллиза из мочевины (е), полученный из распева солей LiBr политриазинимид (ПТИ) (ж) [70]

На спектрах образцов (рисунок 1.15) присутствует линия O1s. Содержание кислорода в образце, полученном из мочевины, составляет 2 %, что ниже, чем у образца полученного термолизом меламина и дициандиамида. Спектры линии C1s у всех трех образцов схожи. Спектры линии N1s также почти идентичны. На спектрах выражена компонента с энергией связи 398,6 эВ, которая относится к CN=C триазиновым или гептазиновым кольцам, наряду с вкладом компоненты 401,1 эВ, которая указывает на наличие CNH связей. Наличие водорода обусловлено несконденсированными аминогруппами (-NH<sub>2</sub>).

Метод РФЭС является очень информативным при изучении химического состава и локальной структуры как аморфных, так и кристаллических углерод-азотных материалов. Исследование структуры материала является одной из важнейших задач при создании и изучении функциональных углерод-азотных материалов, легированных азотом.

#### **1.4.5 Синхронный термический анализ**

Синхронный термический анализ с масс-спектроскопией газообразных продуктов термолиза является очень эффективным методом для изучения процессов, происходящих в процессе синтеза углерод-азотных материалов, получаемым при помощи термолиза различного рода предшественников. Состав газообразных продуктов термолиза дополняется данными об изменении массы и дифференциального термического анализа или сканирующей калориметрии, что позволяет сделать выводы о фазовых превращениях, происходящих в процессе термолиза. Основным газообразным продуктом, образующимся в процессе термолиза меламина или дициандиамида при температуре около 450 °С, является аммиак (NH<sub>3</sub>). При более высоких температурах 480-540 °С в газообразных продуктах присутствует C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и пр. летучие соединения, которые не всегда могут быть идентифицированы. Полное разложение полимера с образованием углеродного-азотного материала с примесью азота, как правило, происходит при температурах около 680 °С (рисунок 1.18) [67, 89, 170]. Полная потеря аминогрупп в процессе термолиза должна привести к поперечному

сшиванию полигептазиновых лент с образованием листовидных структур, но до настоящего времени не сообщалось о синтезе полностью полигептазинового  $g-C_3N_4$ .

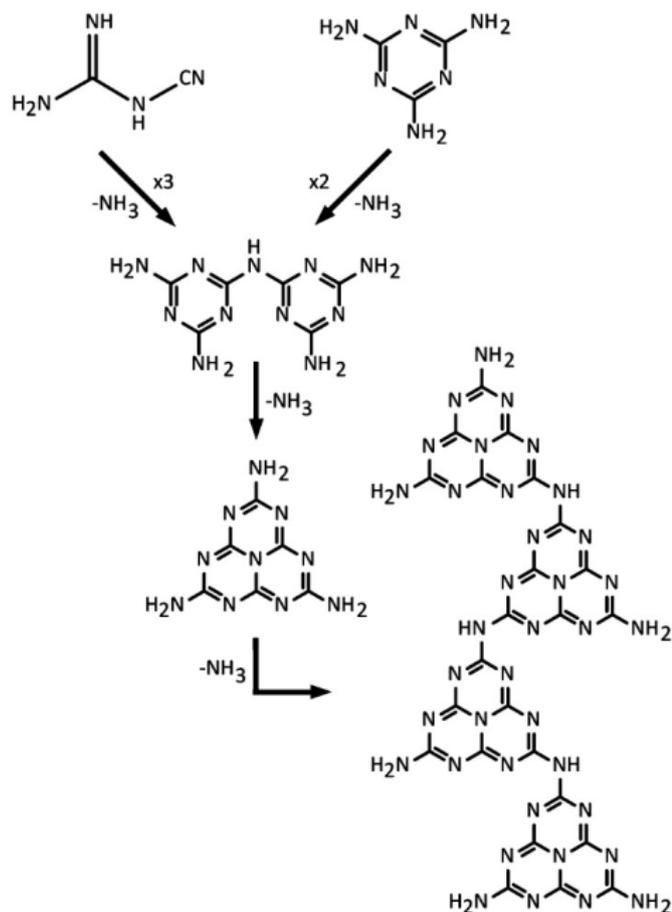


Рис. 1.18 Последовательность реакций полимеризации, предложенных для дициандиамида или меламина посредством конденсации и удаления аммиака  $NH_3$

Наличие того факта, что в интервале температур 450-540 °C происходит отделение  $C_2N_2$ , CO,  $CO_2$  и пр. позволяет сделать вывод о том, что такие реакции термолитического разложения нельзя использовать для достижения идеальной стехиометрии  $C_3N_4$ , которая, по прогнозам, представляет собой конечный результат простого удаления молекулы аммиака  $NH_3$  из молекулярных предшественников, богатых азотом. Вероятнее всего, продуктами подобного синтеза будут являться  $g-CN(H)$ , такие как  $C_2N_3H$ , что соответствует составам молекул мелама или мелама, [67, 89, 170], а также политриазинимиду [152, 153].

## 1.5 Применение углерод-азотных материалов со структурой графита в качестве анодов суперконденсаторов

Двойнослойный суперконденсатор представляет собой своеобразный гибрид конденсатора и аккумуляторной батареи. Характеристики СК (таблица 1.2) превосходят современные аккумуляторы по скорости заряда и разряда, КПД, удельной мощности, скорости разряда и заряда, но проигрывают в удельной энергии. За счет своих характеристик СК могут быть успешно применены в системах, где необходимо быстро аккумулировать и отдавать большие запасы электрической энергии при больших количествах циклов заряда и разряда. Примером таких систем могут являться системы рекуперации энергии в автомобильном транспорте.

Таблица 1.2 Сравнительные характеристики аккумуляторных батарей, СК, конденсаторов

| № п/п | Наименование характеристики         | Аккумуляторная батарея | СК        | Конденсатор           |
|-------|-------------------------------------|------------------------|-----------|-----------------------|
| 1     | КПД, %                              | 70-80                  | 90-95     | 99                    |
| 2     | Удельная энергия, Вт×ч/кг           | 20-100                 | 1-10      | <0.1                  |
| 3     | Удельная мощность, Вт/кг            | 40-250                 | 1000-2000 | 10000                 |
| 4     | Время заряда                        | 0,2-5 ч.               | 1-40 с    | $10^{-6}$ - $10^{-3}$ |
| 5     | Время разряда, с                    | 1-10 ч.                | 1-40 с    | $10^{-6}$ - $10^{-3}$ |
| 6     | Количество циклов разряд-заряд, шт. | 600-2100               | >100000   | >500000               |

Накопление энергии в двойнослойном суперконденсаторе осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов (рис. 1.19). Емкость двойнослойного суперконденсатора зависит от двойного электрического слоя или слоя Гельмгольца, который образуется на границе раздела твердое тело/электролит. Положительные и отрицательные ионные заряды внутри электролита накапливаются на поверхности твердого электрода и компенсируют электронный заряд на поверхности электрода. Толщина двойного слоя зависит от концентрации электролита и размера ионов и для концентрированных электролитов составляет порядка 5–10 Å [177, 178].

Увеличение емкости двойнослойного суперконденсатора возможно при использовании пористых электродов с чрезвычайно большой внутренней эффективной площадью поверхности, на которой формируется двойной электрический слой. Емкость двойнослойного суперконденсатора, в конструкции которого используется два электрода, приводит к двукратному увеличению емкости.

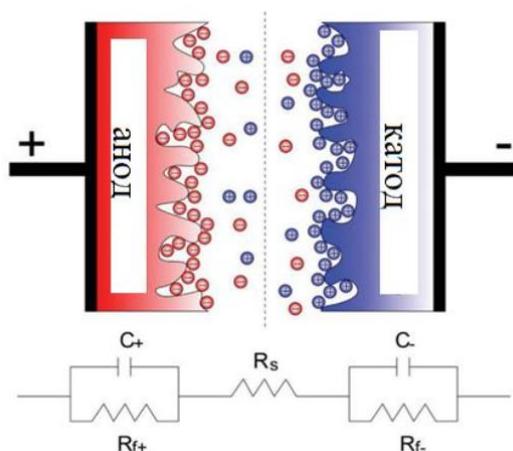


Рис. 1.19 Устройство двойнослойного суперконденсатора (эквивалентная электрическая схема двойнослойного суперконденсатора) [78]

Эквивалентную схему двойного электрического слоя можно представить, как набор RC-цепочек, последовательно соединённых между собой за счет электролита, являющегося проводником с ионным типом проводимости, при этом сопротивление электрода много меньше сопротивления электролита. В общем, механизм работы ДСК схож с механизмом работы обычного конденсатора, но при этом расстояние между обкладками, несущими различный по знаку заряд, составляют несколько атомных слоев. Одна обкладка двойнослойного суперконденсатора представлена электронами в электронном проводнике, а вторая – сорбированными на поверхности электронного проводника ионами из раствора электролита [179]. Таким образом, емкость двойнослойного суперконденсатора напрямую зависит от удельной площади поверхности материала обкладок, в котором формируется двойной электрический слой, а также от смачиваемости поверхности электролитом. Также эффективность работы зависит от электропроводности материала, в котором формируется двойной

электрический слой, так как при разрядке конденсатора часть запасенной энергии будет рассеяна в виде тепла, и конденсатор не сможет полностью отдать запасенный заряд. Таким образом, разработка новых материалов электродов является важнейшей задачей для улучшения рабочих характеристик современных двойнослойных суперконденсаторов [180].

Современные двойнослойные суперконденсаторы можно разделить по нескольким критериям, таким как используемый материал электродов, применяемый электролит и конструкция. Для производства электродов в современных двойнослойных суперконденсаторах применяют материалы на основе углерода, оксиды металлов, а также различные полимеры. Наиболее распространенными материалами для изготовления анодов ДСК являются материалы на основе углерода. Материалы на основе углерода в отличие от прочих обладают рядом преимуществ, таких как: низкая стоимость, большая площадь поверхности, доступность, а также немаловажен тот факт, что современная промышленность имеет наработанный опыт изготовления электродов на основе углерода. Данные материалы характеризуются развитой пористостью и высоким значением удельной поверхности около 300-2500 м<sup>2</sup>/г.

Значительное количество публикаций посвящено поиску новых материалов на основе углерода, характеристики которых превосходили бы существующие [181-184]. Перспективным направлением в получении новых материалов для двойнослойных суперконденсаторов является допирование углеродных материалов атомами азота [186, 187]. Допирование углеродных материалов позволяет снизить электрическое сопротивление [188], а также увеличить смачиваемость поверхности электролитом.

### **Постановка задачи**

Из проведенного литературного обзора следует, что свойства углерод-азотных материалов в значительной мере зависят как от концентрации азота, так и от наличия структурных дефектов, присутствия функциональных групп и гетероатомов. Варьируя способ и условия получения углерод-азотных

материалов, можно синтезировать материалы с заданными функциональными свойствами. Значительное количество публикаций посвящено поискам различных способов получения углерод-азотных материалов, однако в литературе отсутствуют работы по получению и исследованию углерод-азотных материалов, полученных при совместном термоллизе меламина и различных видов пеков или фенолфталеина. Использование различных пеков позволит создать углерод-азотные материалы с различной степенью совершенства структуры. Использование фенолфталеина позволит получить химически чистые аморфные углерод-азотные материалы. Также стоит отметить, что температуры плавления исходных компонентов лежат в диапазоне 100-400 °С, что при совместном термоллизе приводит к образованию общего гомогенного расплава. Продуктом синтеза будет являться дешевый в производстве материал с высоким содержанием азота. Углерод-азотные материалы – как аморфные, так и кристаллические – обладают интересными электрофизическими свойствами, что позволит использовать их при создании компонентов для различных электронных устройств. Помимо развития методов синтеза подобных материалов и изучения их свойств, не менее важной задачей является определение их структуры. Информация о структуре полученных материалов позволит объяснить наличие уникальных свойств подобных материалов.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 Исследование морфологии, фазового и химического состава**

#### **2.1.1 Рентгенофазовый анализ**

Для изучения фазового состава исследуемых образцов применяли рентгенофазовый анализ. Запись рентгенограмм осуществлялась при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K $\alpha$  (1,541874 Å) в диапазоне углов 2 $\Theta$  5-90° с дискретностью шага 0,02°; скорость сканирования 5°/мин.

Расшифровка рентгенограмм осуществлялась при помощи программного обеспечения Portable Cristal Impact Match с применением кристаллографической базы данных ICDD-COD-InorgRev218120 2019.09.10.

Подготовку образцов к исследованию проводили путем измельчения монолитных образцов в агатовой ступе.

#### **2.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ**

Морфология поверхности образцов изучалась при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение поверхности получали при помощи детекторов вторичных и отраженных электронов.

Подготовку образцов к исследованию проводили путем измельчения монолитных образцов в агатовой ступе. Фиксация фрагментов свежих сколов образца размером около 3×3×3 мм производилась при помощи двустороннего токопроводящего скотча.

#### **2.1.3 Химический состав**

Содержание элементов C, H, N, S определяли методом сжигания при помощи анализатора CHNS Perkin-Elmer 2400 Series II.

#### **2.1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Данные о химическом составе, а также о ближайшем окружении атомов углерода и азота получены при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для записи РФЭ-спектров использовали лабораторную РФЭС спектрометра Specs. В качестве источника рентгеновского излучения применяли рентгеновскую трубку с алюминиевым анодом (излучения Al-K $\alpha$ ). Обзорные спектры записывались в режиме постоянного энергопропускания 200 эВ и шагом 1 Эв. Спектры высокого разрешения записывались с энергии пропускания 50 эВ и шагом 0,05 Эв. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения PeakFit v4.12.

#### **2.1.5 Инфракрасная спектроскопия**

Изучение локальной структуры исследуемых образцов проводили при помощи ИК-спектроскопии. Спектры поглощения ИК-излучения регистрировались при помощи ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S в интервале волновых чисел 400-4000 см<sup>-1</sup> в геометрии на пропускание.

Образцы для исследования готовили путем размола небольшого количества вещества с KBr в агатовой ступе с последующим прессованием таблетки. Общая масса навески и усилие прессования для всех образцов была одинаковой, что обеспечивало одинаковый вид базовой линии (линии фона). Количество образца подбиралось таким образом, чтобы пропускание наиболее интенсивной полосы лежало в диапазоне от 30 до 40 %. В качестве фонового спектра использовался спектр таблетки KBr той же массы и толщины.

#### **2.1.6 Синхронный термический анализ**

Термический анализ образцов проводили, записывая кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 «Jupiter». Кривая дифференциальной термогравиметрии была получена путем численного дифференцирования кривой термической гравиметрии. Для обработки

полученных кривых использовалось программное обеспечение Netzsch Proteus V. 5.2.1.

Для ряда образцов была проведена одновременная запись кривых термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектров. Их записывали на термическом анализаторе Netzsch STA 449 CF3 «Jupiter», совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMA 403C «Aeolos» для анализа газообразных продуктов термолиза. Нагревание образцов производили в корундовых микротиглях объёмом 50 мкл в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин., в интервале температур 30-1000 °С, на держателе с платинового столикого типа S. Масса навески образцов составляла около 15 мг. Установлено, что при записи масс-спектра сигналы, соответствующие массовым числам 14, 16, 28, 32, 36, 40 представляют собой сигналы с постоянными во времени значениями ионных токов и соответствуют доминирующим атомам и молекулам содержащихся в атмосфере печи газов: азот, кислород, аргон.

Для определения начальной массы образцов применяли аналитические полумикровесы Artorius Cubis MSE225S. Максимальный предел взвешивания 220 г. Минимальный предел взвешивания 20 мг. Дискретность: 0,01 мг.

## **2.2 Исследования физических свойств**

### **2.2.1 Определение плотности образцов**

Определение плотности образцов проводили при помощи жидкостного пикнометра. Для проверки полученных результатов часть образцов была исследована при помощи газового пикнометра Micromeritics AccuPyc II 1340. Для определения массы применяли аналитические полумикровесы Artorius Cubis MSE225S. Максимальный предел взвешивания 220 г. Минимальный предел взвешивания 20 мг. Дискретность: 0,01 мг. Все образцы перед исследованием размалывали в агатовой ступе и сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Измерение плотности, а также все работы по определению объема пикнометра проводили при температуре 25 °С. Для определения истинного

объёма пикнометра применяли дистиллированную воду. Для измерения плотности образцов применяли толуол ( $C_7H_8$ ).

Для определения плотности навеску массой от 0,2 до 1 г засыпали в пикнометр, затем заполняли толуолом. С целью удаления пузырьков воздуха проводили нагрев пикнометра при помощи водяной бани до температуры 60-70 °С, затем нижнюю часть пикнометра погружали в ультразвуковую ванну. После термической стабилизации проводили заполнение пикнометра до метки и взвешивали. Вычисление плотности проводили по формуле:

$$\rho = \frac{(m_{\text{по}} - m_{\text{п}})}{V_{\text{п}} - \frac{m_{\text{пот}} - m_{\text{по}}}{\rho_{\text{тол}}}} \quad (1)$$

где  $m_{\text{по}}$  – масса пикнометра с образцом,  $m_{\text{п}}$  – масса пикнометра,  $m_{\text{пот}}$  – масса пикнометра с образцом и толуолом,  $V_{\text{п}}$  – объем пикнометра,  $\rho_{\text{тол}}$  – толуола.

### **2.2.2 Установка и методика измерения концентрационных зависимостей сопротивления**

Измерение концентрационных зависимостей сопротивления производилось по схеме, предложенной в работе [189, 190]. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 2.1. Измерительная ячейка состоит из толстостенной корундовой трубки, в которую с двух сторон вставлены стальные стержни диаметром 4 мм. Стальные стержни упираются в контактную площадку, изготовленную из медной пластины. Контактная площадка с двух сторон изолирована с помощью диэлектрических вставок. Полученную ячейку помещали в гидравлический пресс. Усилие сжатия образца контролировалось при помощи проградуированного гидравлического манометра.

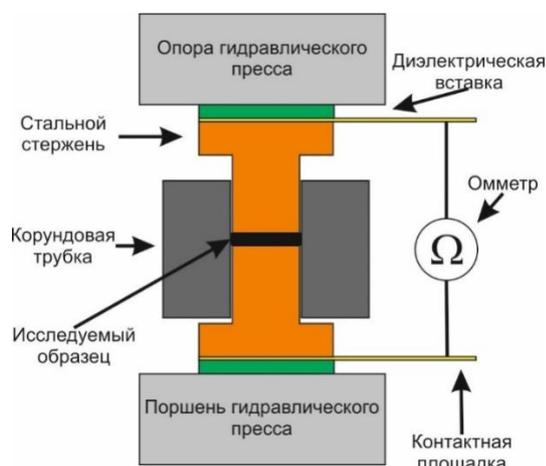


Рис. 2.1 Схема ячейки для измерения концентрационных зависимостей сопротивления

Образец для измерения готовили путем размола его небольшого количества в агатовой ступе. Масса образца для измерений была одинакова для всех образцов и составила 0,017 г. После установки измерительной ячейки в пресс производилось измерение электрического сопротивления при разных значениях нагрузки. Диапазон нагрузок, применяемых для измерения, составил 159,2-1592 МПа. Сопротивление образца фиксировалось при помощи омметра (диапазон измерения сопротивления омметра 0,01  $\Omega$  – 50 М $\Omega$ ). После измерения производилось измерение толщины спрессованного образца при помощи микрометра с ценой деления 0,01 мм. После измерения все исследуемые образцы нормировались на длину и толщину образца и приводились к размерности Ом\*м.

### 2.2.3 Установка и методика измерения температурных зависимостей сопротивления

Для измерения температурных зависимостей сопротивления была собрана установка, состоящая из трубчатой печи, вакуумной системы, стального корпуса и пробирки из кварцевого стекла (корпуса), содержащей измерительную ячейку с образцом (рис. 2.2) [191]. Установка оборудована вакуумно-плотными токовводами для подключения измерительной ячейки к омметру. Измерительная ячейка, вставленная в кварцевую пробирку, представляет собой трубку из кварцевого стекла, с двух сторон которой свободно (с зазором около 0,03 мм) вставлены цилиндрические медные электроды, между которыми находится

порошкообразный образец. Для измерения температуры образца внутри вакуумной пробирки установлена термопара в непосредственной близости от медного электрода.

Электроды измерительной ячейки обеспечивают постоянное усилие сжатия порошкообразного образца за счет подпружиненного керамического штока. Пружина штока выведена в холодную зону корпуса для того, чтобы её упругость не зависела от температуры образца. Для нагрева образца, помещённого в измерительную ячейку, использовалась трубчатая печь, которая надевалась на измерительную часть кварцевой пробирки. Для того, чтобы исключить появление помех при измерениях сопротивления была применена бифилярная намотка спирали трубчатой печи. Для вакуумирования установки применялся роторный масляный насос, который обеспечивал поддержание вакуума в системе около 5 Па. Сопротивление образцов регистрировалось при помощи омметра (диапазон измерения сопротивления омметра  $0,01 \Omega - 50 \text{ M}\Omega$ ). Регистрация температуры, а также задание необходимой скорости нагрева и охлаждения осуществлялись при помощи терморегулятора «Термодат».

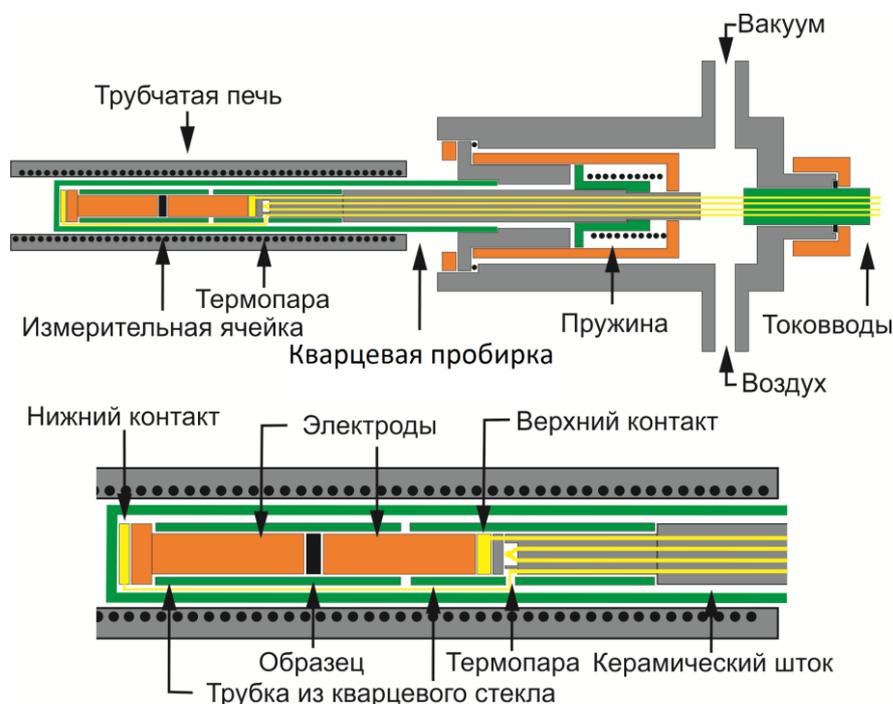


Рис. 2.2 Схема установки для измерения температурных зависимостей сопротивления

Измерения температурных зависимостей сопротивления исследуемых образцов проводились в динамическом вакууме в интервале температур 30-300 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 300 °С/час. Регистрация температуры и сопротивления проводилась с интервалом 20 с. Перед измерением исследуемые образцы измельчались в агатовой ступе до порошка с размером частиц менее 0,05 мм. Для каждого образца было проведено по два цикла «нагрев-охлаждение».

После измерения все исследуемые образцы нормировались на длину и толщину образца и приводились к размерности Ом×м. Внутренний диаметр кварцевой трубки измерительной ячейки составлял 4,4 мм. Истинная длина (толщина) образца измерялась при помощи штангенциркуля с ценой деления 0,05 мм путем вычитания длины пустой ячейки из длины ячейки с образцом. Длина образцов варьировалась от 1 до 3 мм. Следует отметить, что измерение длины образца проводилось как до измерений сопротивления, так и после проведения измерений, при этом в большинстве случаев длина образца либо не изменялась, либо уменьшалась на величину не более 0,05 мм.

На рис. 2.3 представлена типичная температурная зависимость сопротивления. Из графика следует, что при первом цикле нагрева и охлаждения результаты измерений обладают недостаточной воспроизводимостью. Причиной этого, вероятнее всего, являются механические релаксационные процессы, а также присутствие следов воды на поверхности частиц образца, которые десорбируются в вакууме при первом нагреве. Второй цикл нагрева и охлаждения, а также охлаждение первого цикла хорошо согласуются между собой.

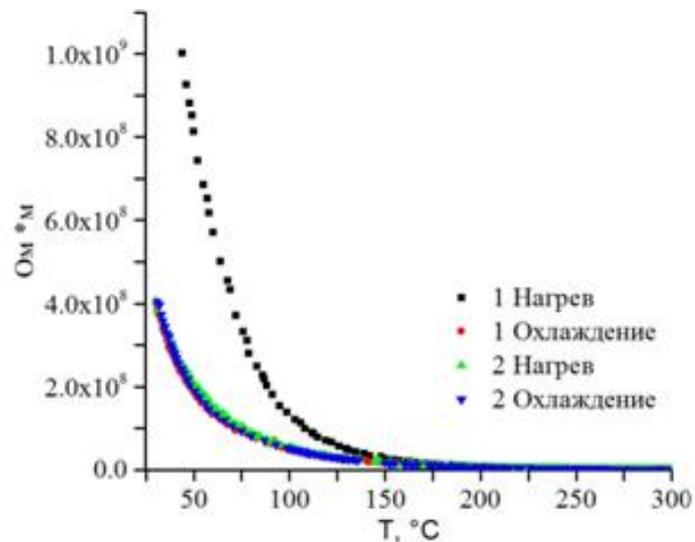


Рис. 2.3 Температурная зависимость сопротивления для исследуемых углерод-азотных материалов

#### 2.2.4 Расчет энергии активации электропроводности

Для всех исследуемых образцов наблюдалось уменьшение удельного сопротивления с увеличением температуры. Подобная зависимость характерна для полупроводников. Зависимость их удельного сопротивления от температуры описывается формулой:

$$R = R_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (2)$$

где  $R$  – удельное сопротивление полупроводника,  $R_0$  – сопротивление полупроводника при  $T=0$  К,  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К),  $T$  – абсолютная температура (К),  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны (Дж). Логарифмирование выражения (1) дает:

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Зависимости удельного сопротивления от температуры удобно представлять в полулогарифмических координатах  $\ln(R_0)$  от  $1/T$ , так как в таком случае параметр  $\Delta E/2k$  будет являться угловым коэффициентом линейной зависимости  $\ln(R)=f(1/T)$  (рис. 2.4).

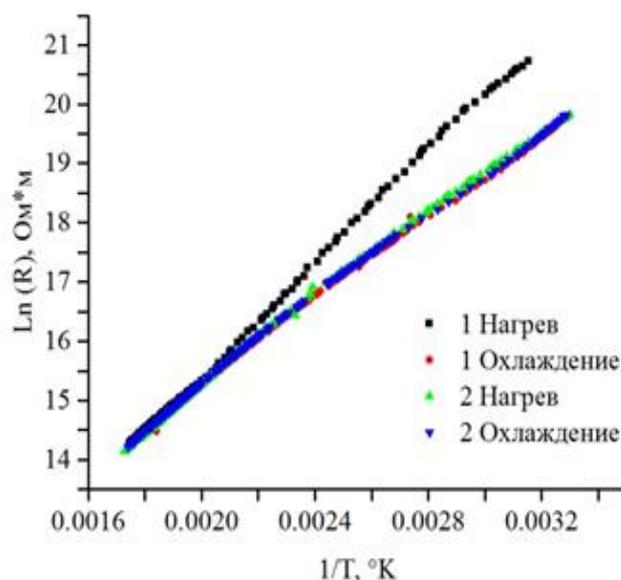


Рис. 2.4 Температурная зависимость сопротивления исследуемого углерод-азотного материала от температуры, представленная в полулогарифмических координатах

Определение ширины запрещенной зоны проводилось по формуле:

$$\Delta E = 2 \cdot \operatorname{tg}(\alpha) \cdot k \quad (4)$$

где  $\operatorname{tg}(\alpha)$  – это тангенс угла наклона линии температурной зависимости сопротивления в полулогарифмических координатах.

## 2.2.5 Электрохимические исследования

Для записи вольтамперных характеристик, а также записи гальваностатического и потенциостатического заряда применяли потенциостат-гальваностат IPC Pro L.

Образцы для изучения электрохимических свойств готовили в виде прототипа ДСК плоской формы (рис. 2.5).

Пасту, приготовленную путем перетирания 0,35 г углерод-азотного материала с добавлением 30 % водного раствора КОН, наносили на обезжиренный электрод, изготовленный из медной фольги размерами 20×20 мм. Полученные электроды совмещали между собой через пористый полипропиленовый сепаратор от литий-ионного аккумулятора также выдержанный в 30 % растворе КОН. Совмещенные электроды упаковывали в полиэтиленовый zip-lock. К медным выводам из фольги припаивались медные

проволочные выводы, и вся сборка укладывалась в квадратный полимерный корпус и заливалась эпоксидной смолой ЭДП.

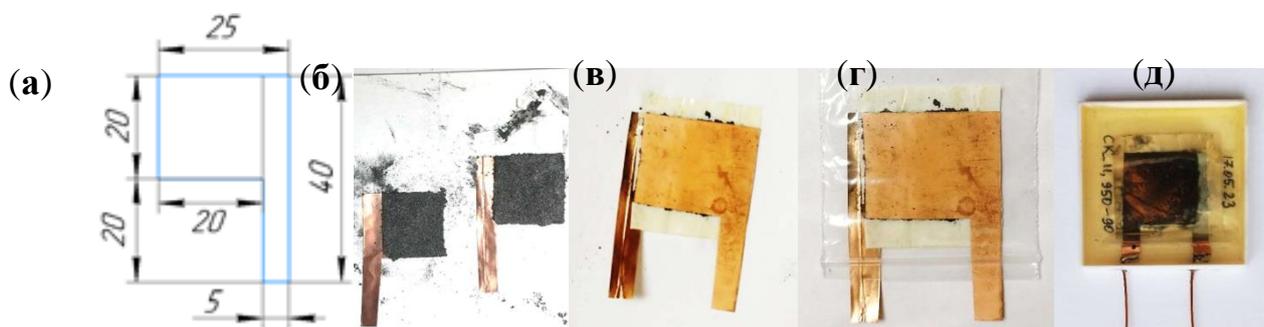


Рис. 2.5. Этапы подготовки ДСК для электрохимических измерений: эскиз медного электрода (а), электроды с нанесённой пастой (б), совмещённые электроды (в), разделённые сепаратором, то же, в полиэтиленовом пакете (г), залитый смолой ДСК в корпусе и электрическими выводами (д)

### 2.3 Моделирование структуры полученных материалов

Для моделирования структуры углерод-азотных материалов применяли программный пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) и силовое поле ReaxFF CHON-2019 [192]. Данное поле параметризовано по результатам DFT-расчетов для воспроизведения процессов карбонизации полимерных предшественников графитоподобных структур, содержащих атомы углерода, азота, кислорода и водорода. На каждом шаге моделирования проводилась минимизация электростатической энергии системы путем изменения парциальных зарядов отдельных атомов на основе их взаимодействия с соседями (метод charge equilibration, QEq [193]). Релаксация моделей осуществлялась в NVT-ансамбле при близкой к абсолютному нулю температуре (0,001 K) на протяжении 5 нс при временном шаге 1 фс. Этого времени оказывалось достаточно для выхода на плато энергий всех исследуемых моделей.

Применение периодических граничных условий накладывает искусственное ограничение на эволюцию модели, а отказ от их использования требует увеличения размера моделируемой структуры. Это связано с тем, что окружение атомов на границе модели существенно отличается от окружения атомов вдали от

границы: для проведения расчетов атомы границы с оборванными связями необходимо насыщать атомами водорода. При малом размере модели влиянием атомов границы на свойства системы нельзя пренебрегать. Кроме этого, предполагается изучение моделей с большим количеством дефектов разного вида. Оптимальным размером модели в свете указанных выше обстоятельств является размер около 3 нм.

Для валидации применяемого подхода был проведен молекулярно-механический расчет одного, четырех и восьми слоев бездефектного графита с чередованием слоев АВАВ с периодическими граничными условиями. После оптимизации структуры описанным выше способом длина связи С–С для всех моделей оказалась в среднем всего на 1 % больше экспериментального значения для графита (0.142 нм), а межплоскостное расстояние в четырех- и восьмислойной моделях оказалось больше экспериментального значения для графита (0.3354 нм) на 2,6 % и 2,7 %, соответственно. Таким образом, выбранный метод моделирования позволяет верно описывать графитоподобные структуры.

## ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОСТАВ УГЛЕРОД-АЗОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1 Используемые в работе реактивы

Для синтеза углерод-азотных материалов в качестве источника углерода были использованы четыре различных вида пека: среднетемпературный каменноугольный пек, высокотемпературный каменноугольный пек, нефтяной и сланцевый пеки, а также фенолфталеин ( $C_{20}H_{14}O_{19}$ ). Выбранные для синтеза пеки характеризуются различной температурой размягчения 67–83, 135–150, 75–100 и 85–95 °С соответственно. Фенолфталеин представляет собой бесцветные кристаллы, которые являются трифенилметановым красителем, также он применяется в качестве кислотно-основного индикатора, который изменяет окраску от бесцветного до красно-фиолетового «малинового» в зависимости от рН. Фенолфталеин не растворим в воде, но имеет значительную растворимость в спирте и диэтиловом эфире. Температур плавления 260 °С (с разложением). Фенолфталеин получают путем конденсации фенола и фталевого ангидрида при 105–110 °С в присутствии  $ZnCl_2$  или концентрированной серной кислоты. Преимуществом фенолфталеина для получения углеродных материалов, допированных азотом, является высокая степень чистоты исходного компонента, в результате чего не происходит загрязнения конечных продуктов синтеза. Еще одним важным отличием является то, что продуктом термоллиза фенолфталеина является  $CO$ . Таким образом для синтеза образцов в качестве исходных материалов были выбраны заведомо графитируемый и неграфитируемый материалы.

В качестве источника азота для синтеза образцов применялся меламин ( $C_3H_6N_6$ ). Меламин ( $t_{пл}=364$  °С с разложением) представляет собой бесцветные, не имеющие запаха кристаллы, практически нерастворимые в холодной воде и большинстве органических растворителей, растворимость в воде: 0,5 % по массе при 20 °С, 4 % при 90 °С, плотность 1,574 г/см<sup>3</sup>. При нагревании до 354 °С и выше

меламин отщепляет аммиак с образованием сначала мелама (2,6,10-триамино-s-гептазина), затем мелона и, наконец, около 500 °С – нитрида углерода (CN).

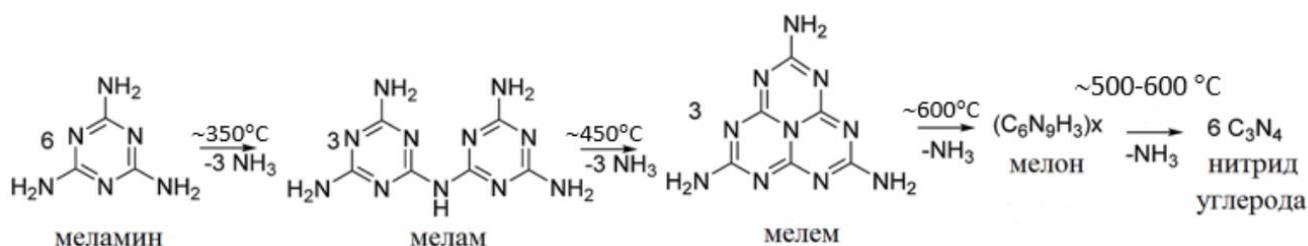


Рис. 3.1 Термическое разложение меламина.

### 3.2 Методика синтеза углерод-азотных материалов

Синтез образцов производился путем смешивания меламина с источником углерода (каменноугольный пек, высокотемпературный каменноугольный пек, нефтяной пек, сланцевая смола, фенолфталеин) и последующей температурной обработки. Смеси исходных компонентов готовились с шагом 10 массовых процентов. Масса каждого образца составляла 10 грамм. Гомогенизация образцов производилась путем перетирания исходных компонентов в агатовой ступе. После перетирания каждый образец засыпался в стеклянную склянку объемом 10 мл, закрывался медной фольгой и помещался в металлический бокс, который засыпался древесным углем. Засыпка древесным углем предотвращала взаимодействие исходных компонентов с окислительной атмосферой. Синтез образцов проводился в атмосфере продуктов термолитиза исходных компонентов. Термообработка приготовленных образцов производилась согласно двум режимам. Первый режим: медленный нагрев до температуры 500 °С в течение 500 ч. с последующей изотермической выдержкой в течение 100 ч. и охлаждением до комнатной температуры. Второй режим: медленный нагрев до температуры 500 °С в течение 500 ч. с последующей изотермической выдержкой в течение 100 ч. и последующим нагревом до 950 °С в течение 5 ч. и последующим охлаждением до комнатной температуры.

Всего было синтезировано десять серий образцов, пять серий, полученных при 500 °С и пять серий, полученных при 950 °С. В зависимости от исходного

состава, массовой доли пека или фенолфталеина каждому образцу присвоено уникальное имя: СЛП – на основе сланцевого пека и меламина, ВТП – на основе высокотемпературного каменноугольного пека и меламина, НФП – на основе нефтяного пека и меламина, СТП – на основе среднетемпературного каменноугольного пека и меламина, ФФТ – на основе фенолфталеина и меламина. Например, название СЛП-70-500 соответствует образцу, полученному из смеси 30 масс. % меламина и 70 масс. % сланцевого пека при термической обработке до 500 °С.

### 3.3 Гравиметрия

Потери массы образцов при термолизе определяли при помощи лабораторных аналитических весов Sartorius MSE225S-000-DU с наибольшим пределом взвешивания 220 г и ценой деления 0,01 мг. Для определения массы механическую смесь исходных компонентов засыпали в склянку и производили взвешивание до и после проведения синтеза. Изменение массы выражалось как отношение массы образца после синтеза к массе до синтеза, и выражалось в процентах. Изменение массы позволяет определить количество летучих продуктов термолиза.

В процессе синтеза образцов наблюдалось значительное изменение массы образцов. Изменения массы образцов при температуре 500 °С и 950 °С имеют характер, близкий к линейному, а поведение всех образцов на основе четырех пеков можно отнести к одной выборке (Рис. 3.2). Массы некоторых образцов из серии НФП-950 и ВТП-950 не удалось определить, так как в процессе термообработки произошло разрушение склянки, что привело к частичному окислению образца и, как следствие, сильному изменению массы.

Для всех исследуемых образцов, термическая обработка которых производилась при температуре 500 °С, наблюдается значительная потеря массы. Массовый остаток продуктов термолиза составляет 52-79 % от массы исходной механической смеси. Также наблюдается концентрационная зависимость изменения массы образцов. С увеличением массовой доли пека потеря массы

образцов снижается. Потеря массы при данной температуре обусловлена выходом летучих компонентов из пека и удалением аммиака.

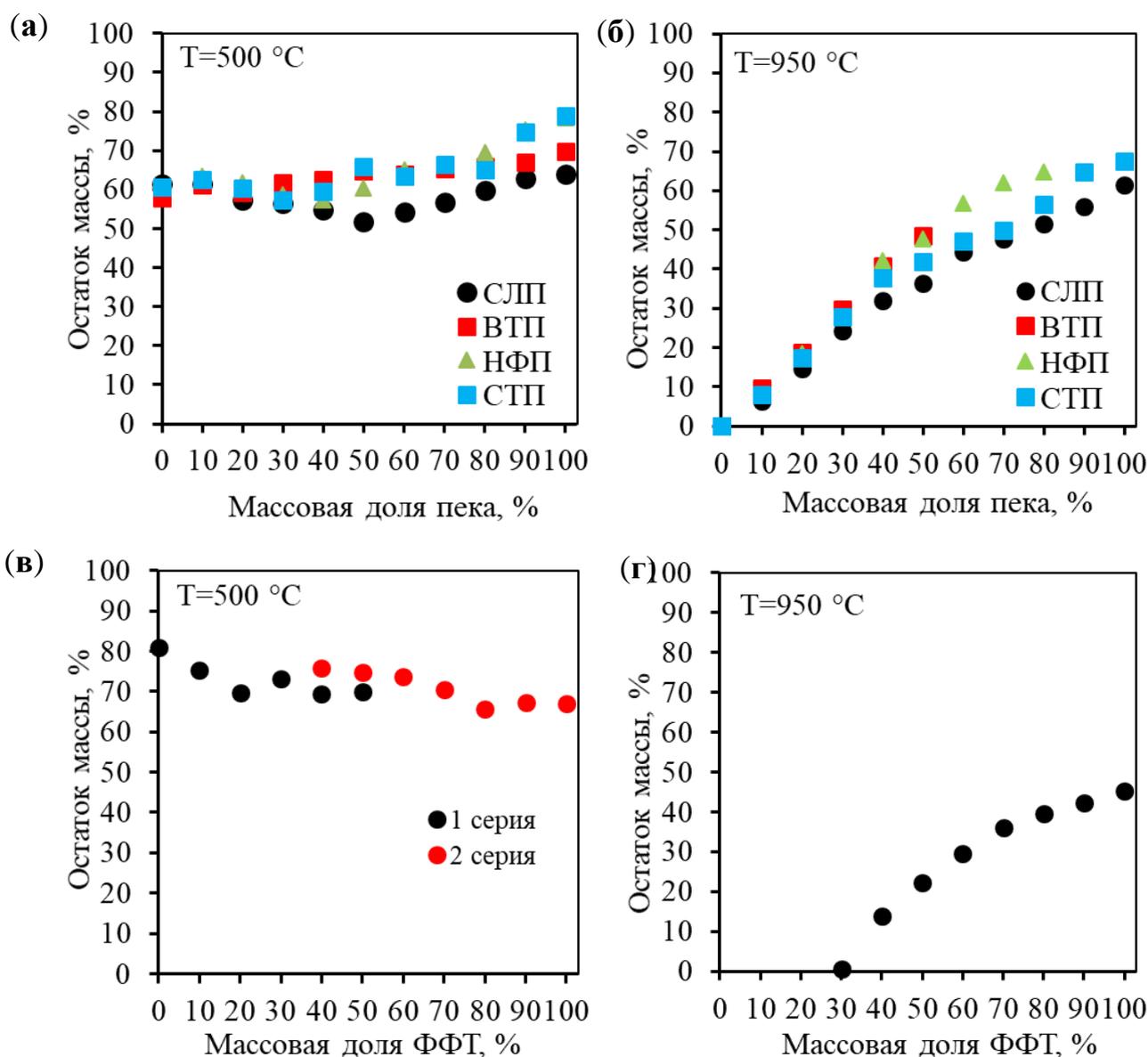


Рис. 3.2 Зависимость массы образцов после нагревания: серия на основе четырех видов пека после 500 °C (а), и 950 °C (б), серия на основе фенолфталеина после 500 °C (в), и 950 °C (г)

Концентрационную зависимость изменения массы образца можно объяснить тем, что при температуре обработки 500 °C основной вклад в остающуюся массу образца дает пек, который в процессе термолиза образует полукокс. Чем больше в образце содержится пека, тем меньше он теряет массу при нагревании. Изменение массы также обусловлено разложением меламина и образованием из него при

этом нитрида углерода. Основным продуктом термоллиза меламина является аммиак ( $\text{NH}_3$ ).

Для всех исследуемых образцов термическая обработка которых производилась при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается значительная потеря массы. Массовый остаток продуктов термоллиза составляет 52-79 % от массы исходной механической смеси. Так же наблюдается концентрационная зависимость изменения массы образцов. С увеличением массовой доли пека потеря массы образцов снижается. Потеря массы при данной температуре обусловлена выходом летучих компонентов из пека и удалением аммиака. Концентрационную зависимость изменения массы образца можно объяснить тем, что при температуре обработки  $500\text{ }^\circ\text{C}$  основной вклад в остающуюся массу образца дает пек, который в процессе термоллиза образует полукокс. Чем больше в образце содержится пека, тем меньше он теряет массу при нагревании. Изменение массы также обусловлено разложением меламина и образованием из него при этом нитрида углерода. Основным продуктом термоллиза меламина является аммиак ( $\text{NH}_3$ ).

При дальнейшем нагревании до температуры  $950\text{ }^\circ\text{C}$  образцы продолжают терять массу. Массовый остаток продуктов термоллиза при этом составляет 0-68 %. Выше температуры  $600\text{ }^\circ\text{C}$  происходит разложение нитрида углерода, что приводит к более интенсивному изменению массы. Образцы, содержащие только меламин, полностью разлагаются. Образцы, содержащие пек, изменяют массу пропорционально массовой доли пека. Концентрационная зависимость изменения массы обусловлена как разложением меламина, так и удалением из образцов летучих молекул, например,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ . Более высокие потери массы образцов на основе СЛП обусловлены повышенным содержанием в нем алифатических группировок. Незначительные флуктуации изменения массы могут являться следствием разной степени герметичности склянок, что могло привести к разной скорости окисления образцов за счет поступления воздуха через крышку, изготовленную из медной фольги и засыпку из древесного угля.

Образцы, полученные на основе фенолфталеина, 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.

Вместе с тем, результаты гравиметрии образцов на основе фенолфталеина несколько отличаются от результатов для образцов на основе пеков (рис. 3.2.) После 950 °С образцы с массовой долей ФФТ 0-20 масс. % за счет образования летучих соединений полностью перешли в газовую фазу (для образца с массовой долей ФФТ 30 % этот остаток всего 0,64 %). Это обусловлено тем, что в молекуле фенолфталеина относительно небольшие ароматические ядра, которые при взаимодействии с меламинам дают продукты, в которых мало связей между этими ядрами (рис. 3.3 (в)). Поэтому при нагревании далее до 600-700 °С в них рвутся связи С–N с высвобождением азота, аммиака, дициана, трифенилметана, фенола, бензола и тому подобных относительно небольших и летучих молекул. Приведенная схема подчеркивает, что при содержании меламина в смеси более 70 масс. % трифенилметановые фрагменты оказываются окруженными со всех сторон триазиновыми группами. В результате, в отличие от пеков, в продуктах, образующихся в расплаве ФФТ-меламин в диапазоне 300-500 °С, отсутствуют крупные полностью углеродные полициклические ароматические молекулы с числом сопряженных колец более восьми (рис. 3.3 (б)), которые малолетучи и превращаются в основу углеродного остатка, образующегося после нагревания образцов на основе пеков до 950 °С (рис. 3.2 (б)).

Возможные первоначальные продукты реакции (предположительно, в диапазоне 100-300 °С) меламина и молекул, входящих в состав пеков (на примере антрацена и его производных), показаны на рисунке 3.3 (а). При более высоких температурах (300-400 °С) могут протекать дальнейшие реакции конденсации и перегруппировки, приводящие к более крупным молекулам (рис. 3.3 (б)). Важной особенностью такой модели является наличие большого числа триазиновых групп в продукте, наследуемых из меламина. Данная грубая модель позволяет тем не

менее сделать три важных вывода. Во-первых, реакции с меламинам приводят к появлению в продукте вакансий в графитовой сетке. Во-вторых, в графитовой сетке появляются в большом количестве пиридиноподобные атомы азота. В-третьих, в этой сетке появляются островки, в которых атомы углерода связаны только с атомами азота, как это наблюдается в нитриде углерода или полигептазинимиде. Эти островки когерентны с матрицей, то есть встроены без нарушения связности соседних областей в общую графитовую сетку. Вместе с тем, при нагревании выше 500-700 °С можно ожидать, что такие островки будут разлагаться одновременно с полигептазинимидом, что обсуждается в главе 4.6.

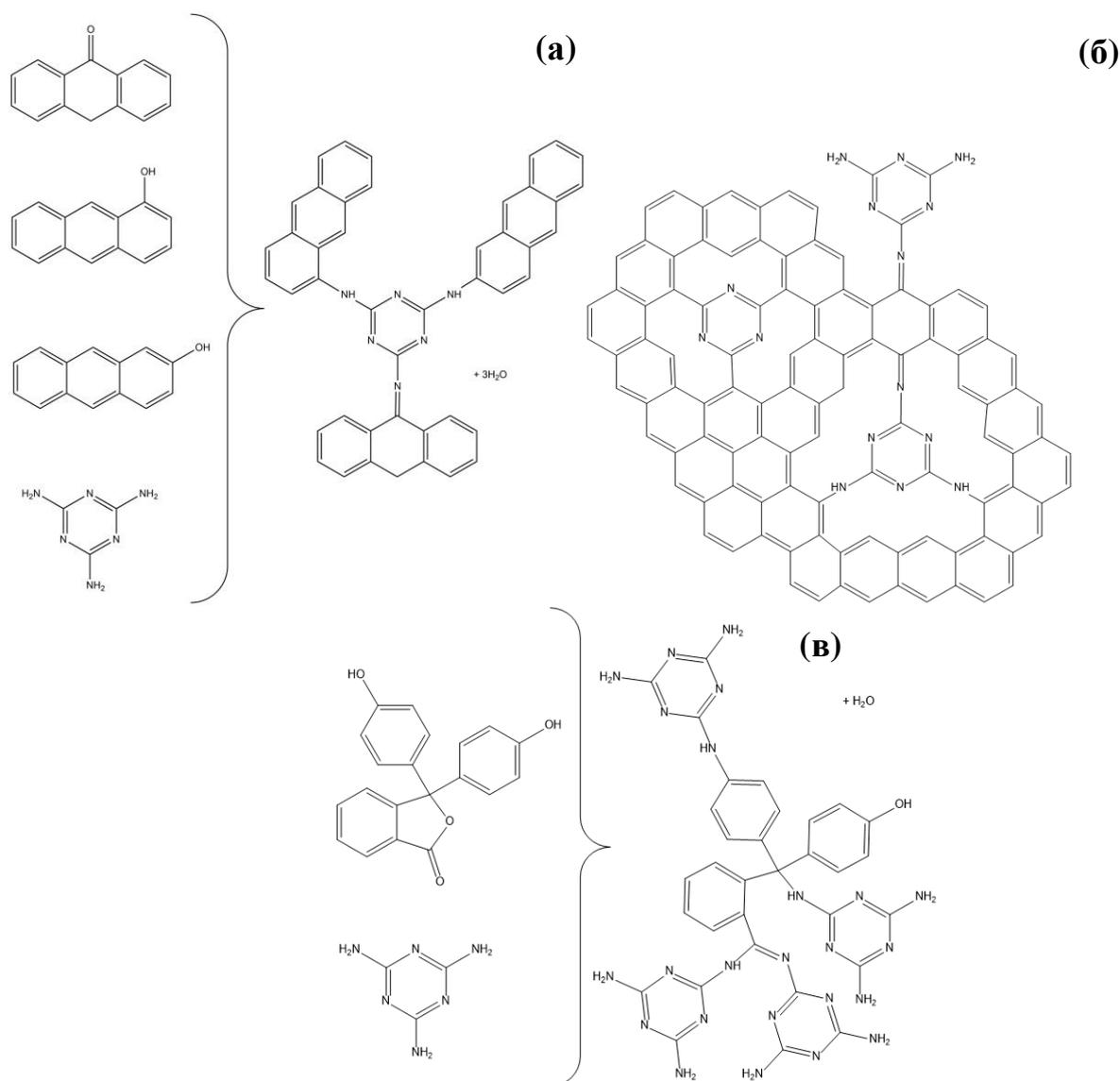


Рис. 3.3 Возможные продукты реакции антрацена и его производных с меламинам (а), возможное строение более крупной молекулы, образующейся в расплаве пек-меламин (б), возможное строение молекулы, образующейся в расплаве фенол-фталеин-меламин (в)

## ГЛАВА 4. СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

### 4.1 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы всех исследуемых образцов представлены на рис. 4.1 – рис. 4.5. Согласно данным рентгенофазового анализа образцы, приготовленные из различных видов пека, независимо от температуры обработки, имеют слабо кристаллическую слоистую графитоподобную структуру. Подобная структура характерна для углеродных остатков, которые образуются в результате пиролиза пека, и имеет собственное техническое название «полукокс». Образцы, приготовленные из ФФТ, не имеют дальнего порядка, и их структура близка к структуре стеклоуглерода. Рентгеновские максимумы с центром, лежащим в диапазоне углов  $2\theta$  25,2-25,9° соответствуют отражению от плоскостей графита с индексами Миллера (002). Дифракционный максимум при угле  $2\theta$  27,7° соответствует фазе графитоподобного нитрида углерода (g-CN), так же соответствующей плоскости отражения с индексами Миллера (002). Значительное уширение рентгеновских максимумов свидетельствует о дефектной структуре исследуемых материалов.

Дифрактограммы образцов из приготовленных из различных видов пека имеют одинаковый набор рентгеновских рефлексов. Для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 500 °С, наблюдается изменение фазового состава в зависимости от изменения массовой доли пека. Образцы с массовой долей пека от 50 до 100 % содержат одну фазу и являются твердыми растворами азота в углеродном материале. Образцы с массовой долей пека 10-40 % содержат две фазы: g-CN и гомогенный углерод-азотный материал. Образец с содержанием меламина 100% содержат одну фазу g-CN. Образец с содержанием меламина 100 % содержит одну фазу g-CN. Образцы после нагревания до температуры 950 °С во всем интервале вне зависимости от массовой доли пека содержат одну фазу со структурой, характерной для полукокса.

Для образцов, приготовленных из ФФТ (рис. 4.5) однофазный углерод-азотный материал образуется при массовой доле ФФТ 60-100 %. На рентгенограмме присутствует аморфное гало, которое нельзя отнести к уширенным рефлексам плоскости с индексом Миллера (002), как для образцов, приготовленных из пека. Данный факт доказывает, что продуктами термоллиза являются аморфные материалы со структурой, близкой к структуре стеклоуглерода. При снижении массовой доли фенолфталеина образуется вторая фаза, относящаяся к чистому g-CN. Все образцы, обработанные после термической обработки 950 °С, являются аморфными.

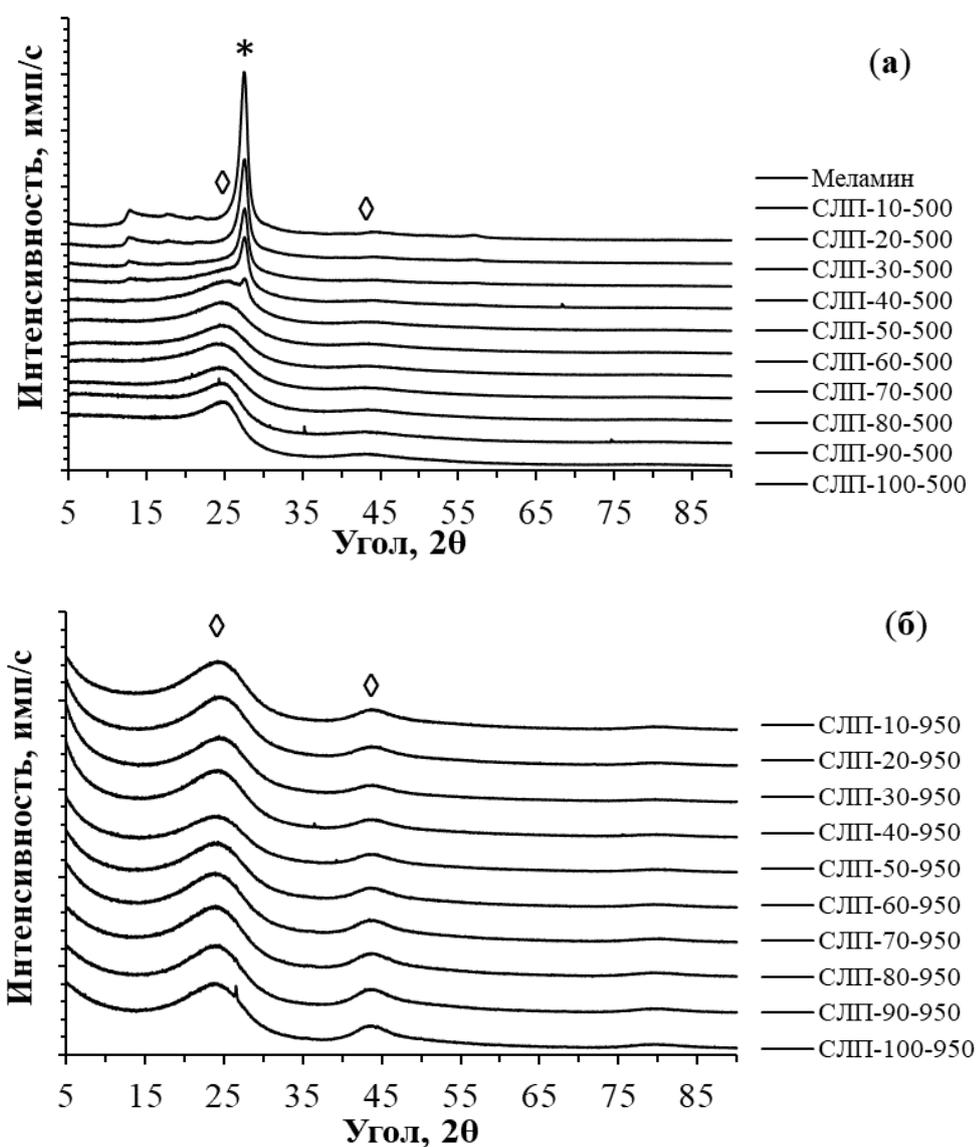


Рис. 4.1 Дифрактограммы образцов, приготовленных из сланцевого пека (СЛП) после термической обработки: 500 °С (а), 950 °С (б) (фаза \* - относящаяся к g-CN, ◇ - родственная графиту)

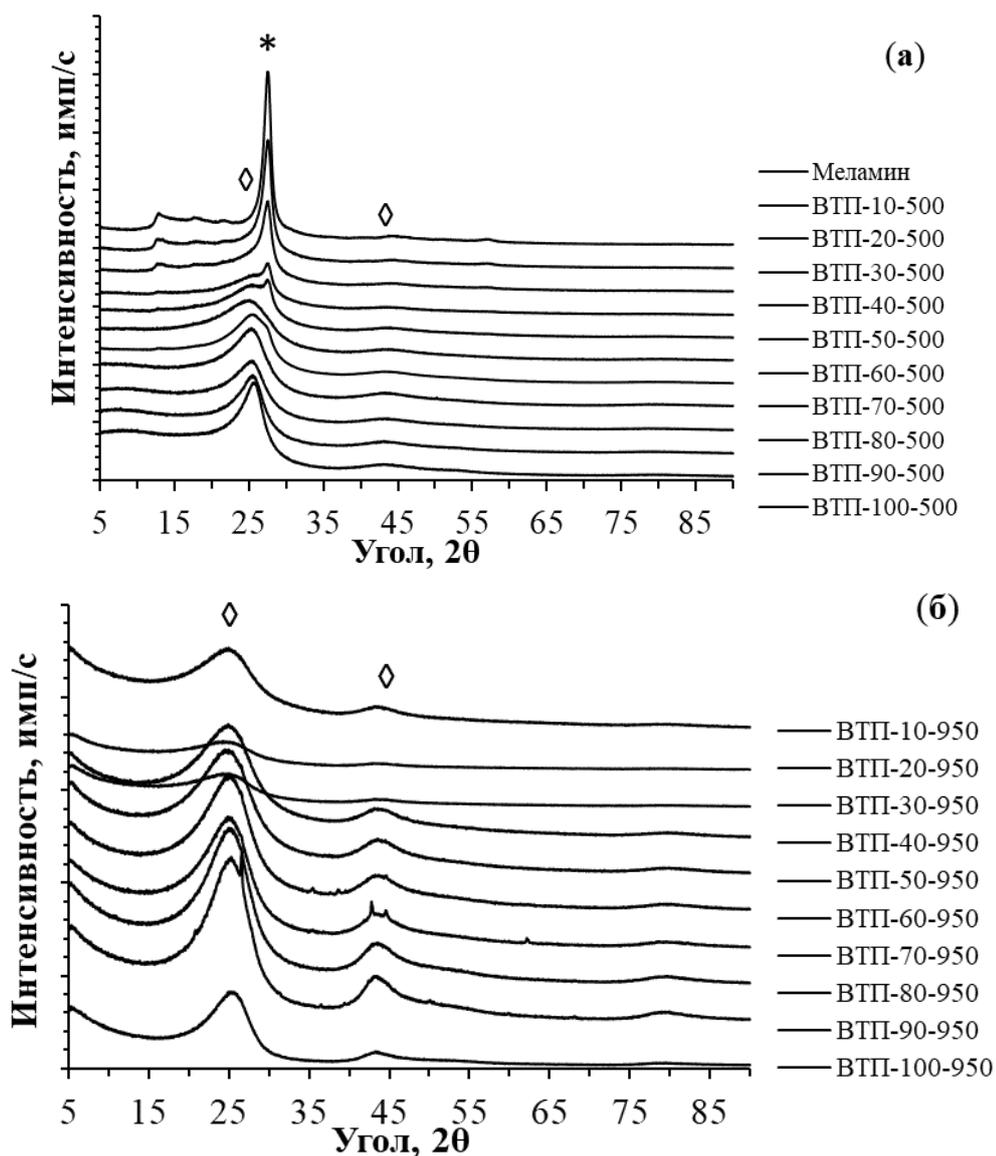


Рис. 4.2 Дифрактограммы образцов, приготовленных из высокотемпературного каменного угольного пека (ВТП) после термической обработки: 500 °С (а), 950 °С (б) (фаза \* - относящаяся к  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\diamond$  - родственная графиту)

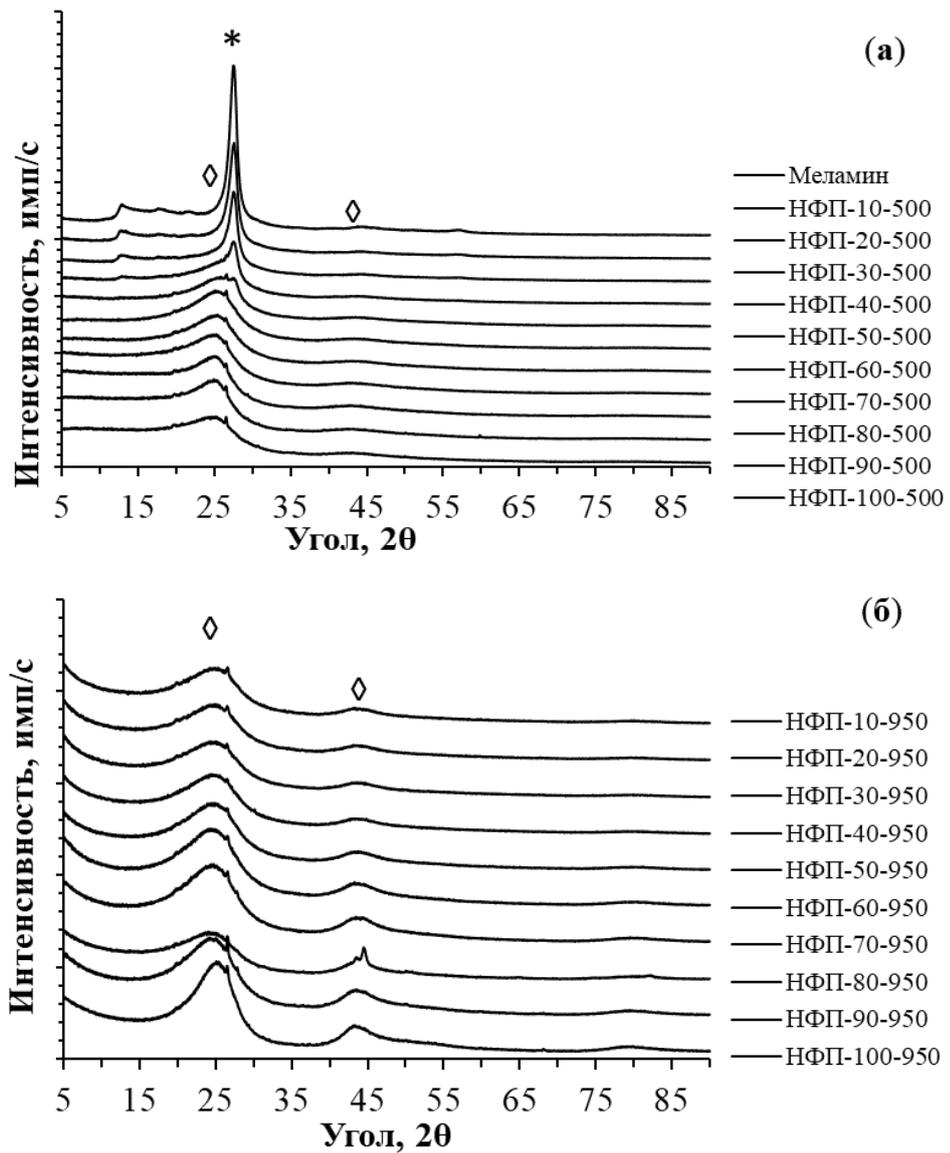


Рис. 4.3 Дифрактограммы образцов, приготовленных из нефтяного пека (НФП) после термической обработки: 500 °С (а) и 950 °С (б) (фаза \* - относящаяся к  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\diamond$  - родственная графиту)

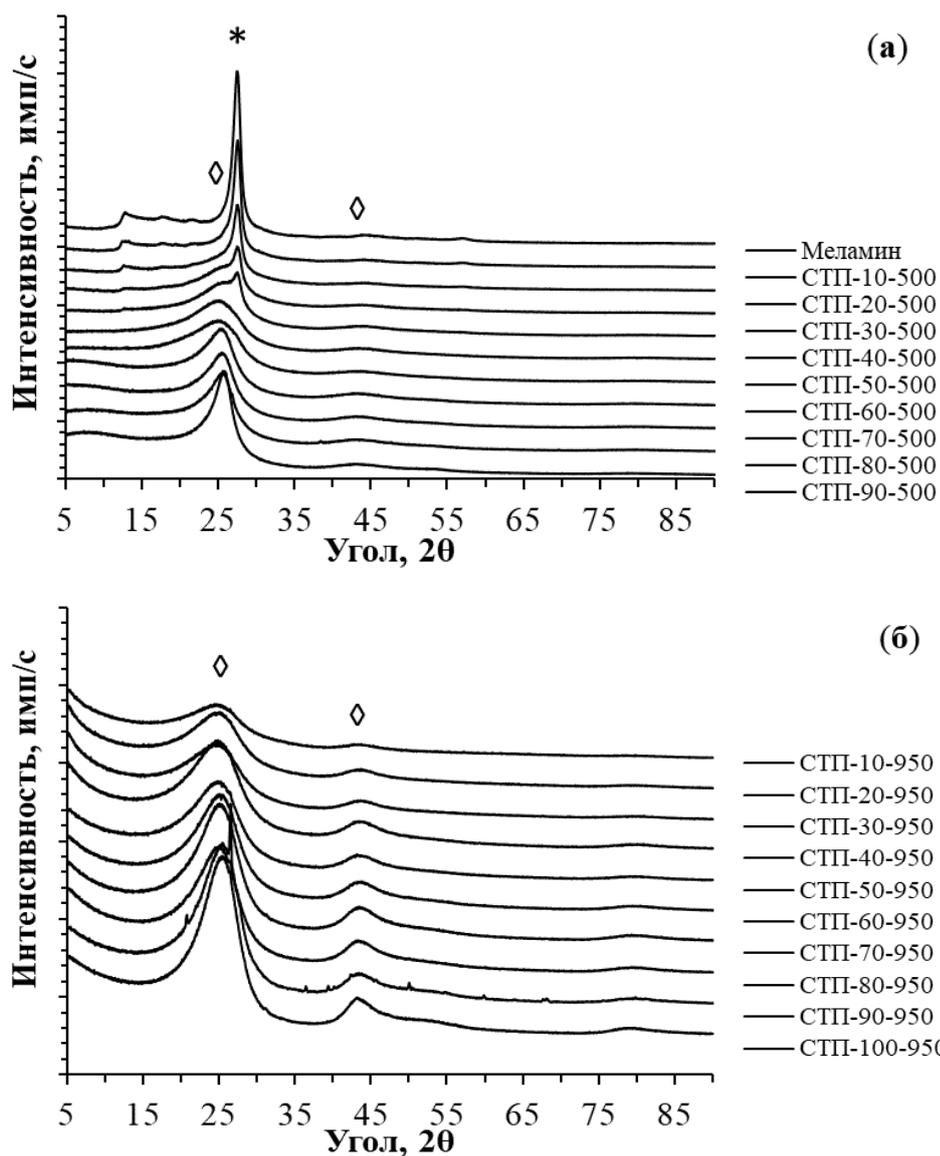


Рис. 4.4 Дифрактограммы образцов, приготовленных из среднетемпературного каменноугольного пека (СПП) после термической обработки: 500 °С (а) и 950 °С (б) (фаза \* - относящаяся к  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , ◇ - родственная графиту)

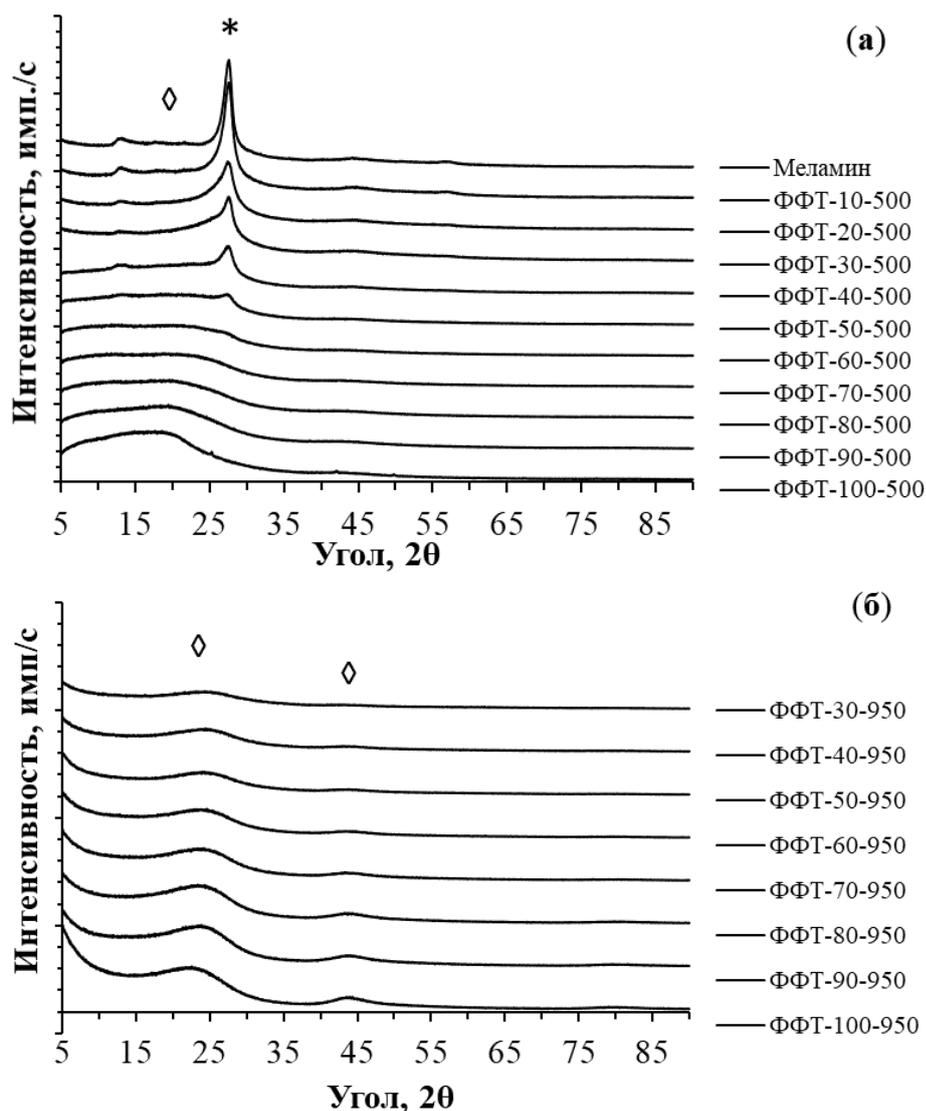


Рис. 4.5 Дифрактограммы образцов, приготовленных из фенолфталеина (ФФТ) после термической обработки: 500 °С (а), 950 °С (б) (фаза \* - относящаяся к  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\diamond$  - относящаяся к графиту)

Количественно сравнить степень упорядоченности структуры разных образцов позволяет график зависимости полуширины рентгеновских максимумов от содержания пека в исходной смеси (рис. 4.6). Для всех исследуемых образцов, термообработка которых проводилась при 500 °С, наблюдается тенденция к уширению рентгеновского максимума при угле  $2\theta$  27,5 ° с увеличением массовой доли пека, что свидетельствует об увеличении степени упорядоченности слоев в нитриде углерода ( $g\text{-CN}$ ). Для однофазных образцов наблюдается уменьшение полуширины рентгеновского максимума при угле  $2\theta$  25,5° с увеличением массовой доли пека. Таким образом, можно сделать утверждение о том, что

наиболее дефектная упаковка слоев характерна для образцов с массовой долей пека 50 %. Для образцов, приготовленных из чистых пеков, не содержащих меламина, характерен процесс гравитации. В процессе образования углерод-азотных материалов происходит изоморфное замещение атомов азота на атомы углерода, что приводит к искривлению графитовых листов и как следствие. Уширению рентгеновских максимумов.

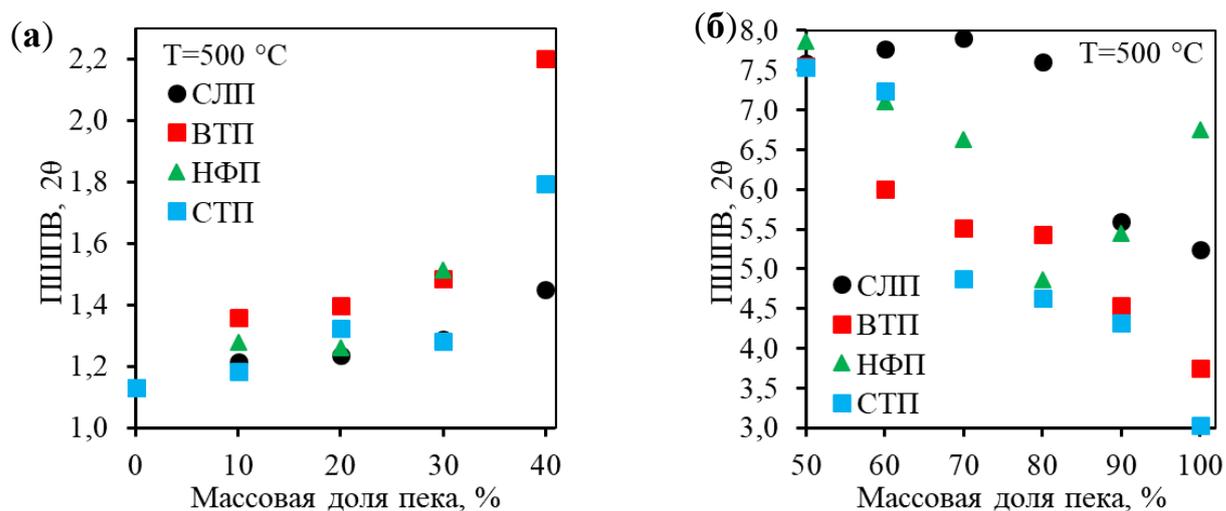


Рис. 4.6 Зависимость изменения полуширины рентгеновских максимумов от массовой доли пека для образцов, термообработанных при 500 °С: максимум при угле  $2\theta$  27,5 °(g-CN)(а), максимум при угле  $2\theta$  25,5 °(б)

Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением массовой доли пека происходит разрыхление структуры до содержания пека, соответствующего 40 массовым процентам, при этом образцы являются двухфазными. При массовой доле пека 50 процентов и выше образцы становятся однофазными, при этом степень их кристалличности увеличивается. Данный вывод хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

## 4.2 Электронно-микроскопическое исследование

На рис. 4.7 – рис. 4.11 представлены изображения поверхности образцов, приготовленных с использованием различных видов пека, а также фенолфталеина. Морфология поверхности с изменением массовой доли пека и температуры обработки для всех образцов меняется схожим образом. Для образцов после термической обработки 500 °С характерно изменение поверхности

от слоистой глобулярной морфологии при содержании пека 100 % до пластинчатой, представляющей собой хаотически разориентированные тонкие пластинки и хлопья. Разрыхление поверхности с уменьшением массовой доли пека создает развитую поверхность, что может в значительной мере изменять физические свойства материалов. Для образцов, прошедших термическую обработку при 950 °С, сохраняется похожая морфология. Плотная морфология с округлыми областями диаметром около 10 мкм может соответствовать глобулам мезофазы. Введение всего 10 % меламин полностью меняет глобулярную морфологию на микропористую с размерами зерен около 1 мкм. Следовательно, уже при содержании азота около 2,5 масс. % мезофаза не формируется в таком же масштабе, как в чистом пеке. Более подробно была исследована морфология образцов серии ВТП, НФП и ФФТ. Поскольку существенной разницы между двумя пеками не было обнаружено, серии на основе СТП и СЛП не исследовали с помощью электронной микроскопии. Количественные параметры их структуры и ближнего порядка были определены методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Микрофотографии образцов, приготовленных из фенолфталеина, представлены на рис. 4.11. Если для всех пеков образцы со 100 % пека имели слоистую и глобулярную морфологию, то для ФФТ образец со 100 % имеет характерный стеклистый излом, присущий изотропным стеклам.

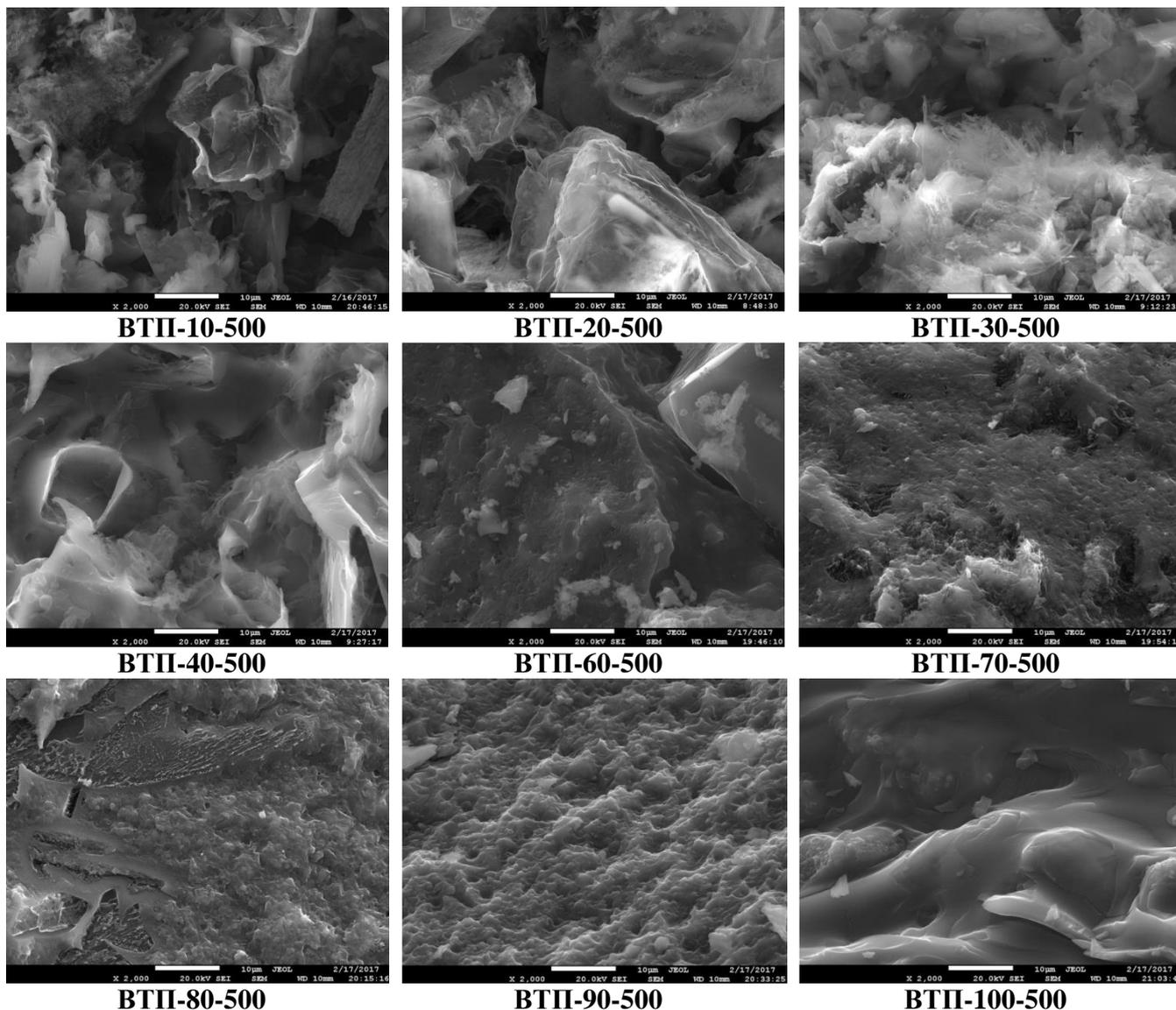


Рис. 4.7 Микрофотографии поверхности образцов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного пека (ВТП) после термической обработки 500 °С при увеличении  $\times 2000$  (контраст во вторичных электронах)

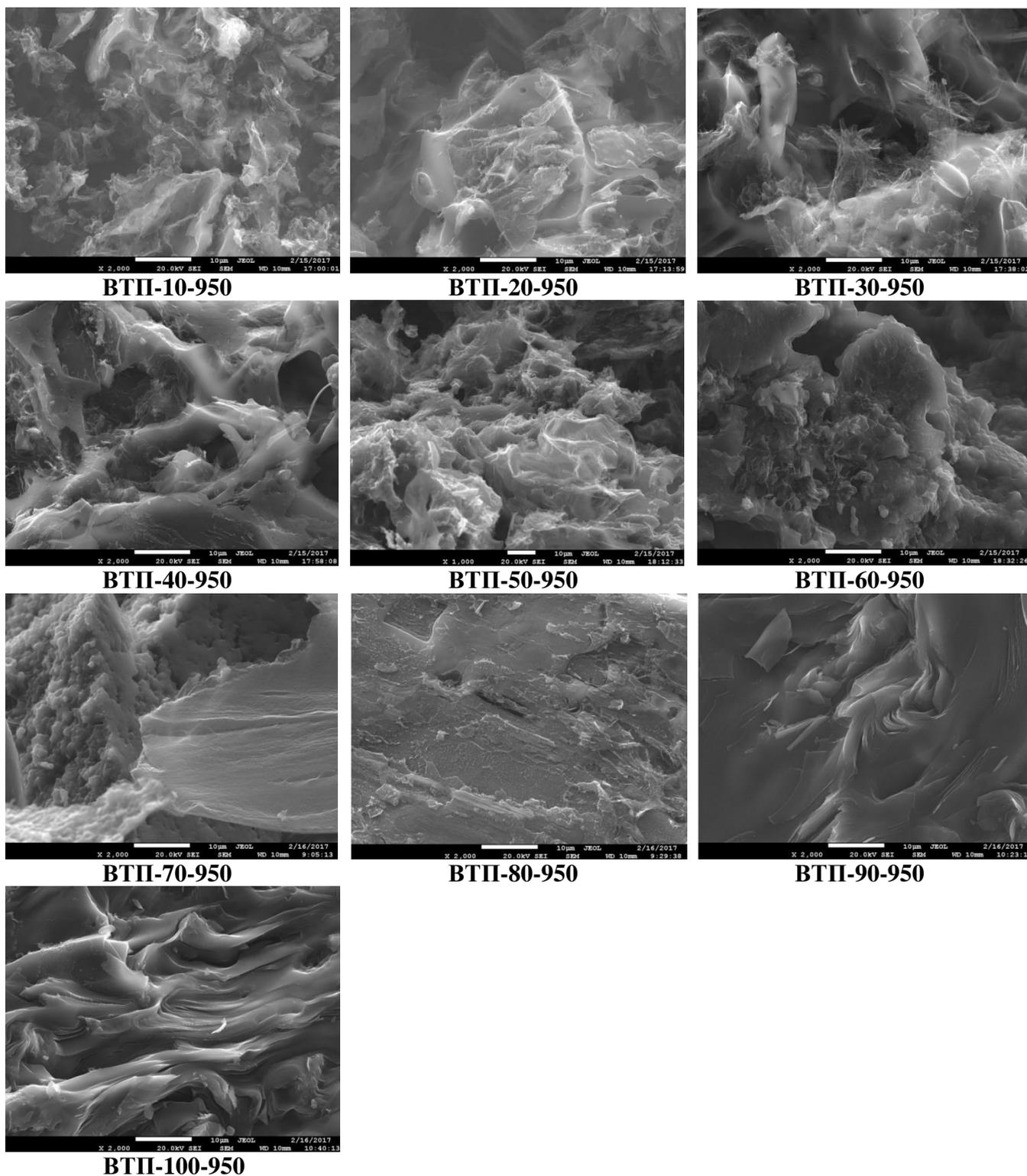
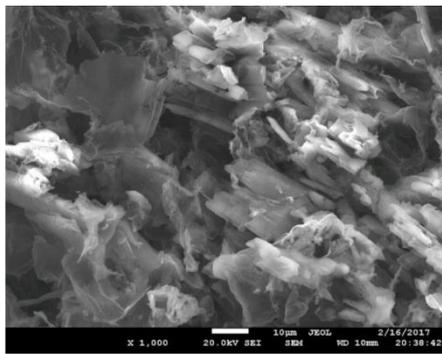
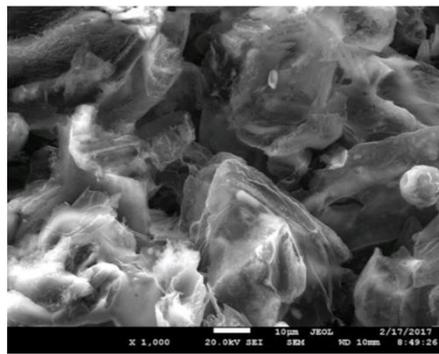


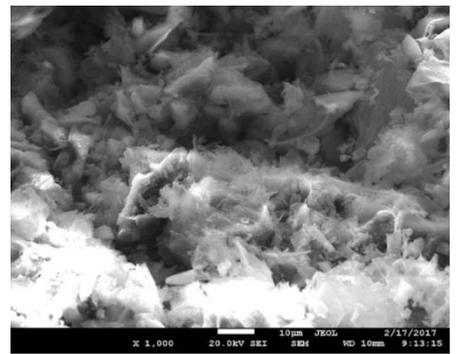
Рис. 4.8 Микрофотографии поверхности образцов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного пека (ВТП) после термической обработки 950 °С при увеличении  $\times 2000$  (контраст во вторичных электронах)



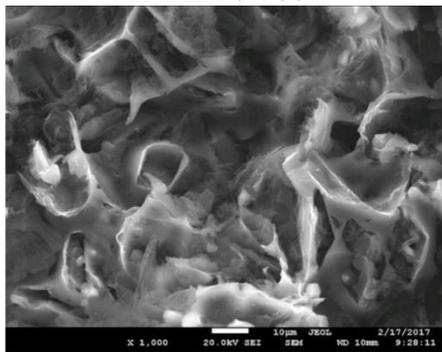
**НФП-10-500**



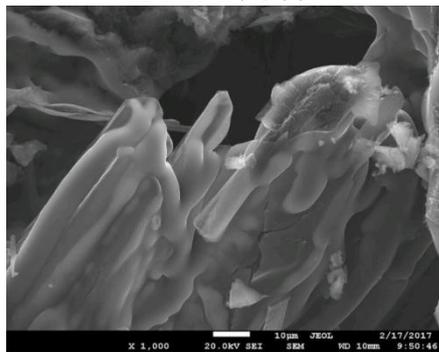
**НФП-20-500**



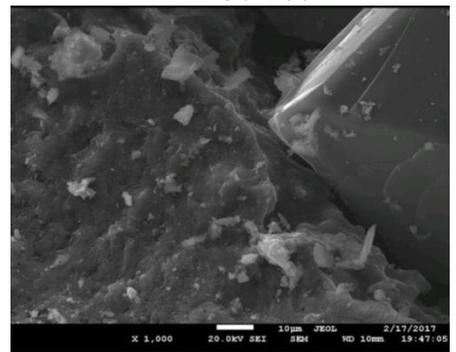
**НФП-30-500**



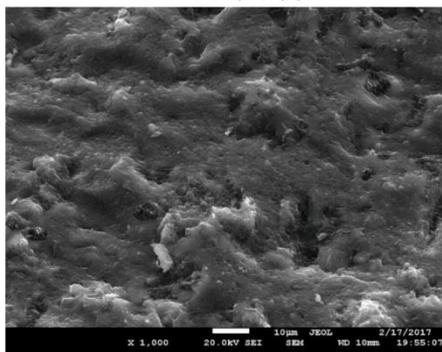
**НФП-40-500**



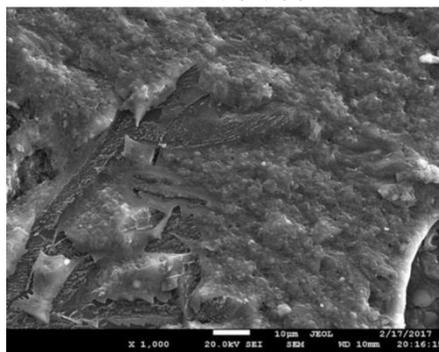
**НФП-50-500**



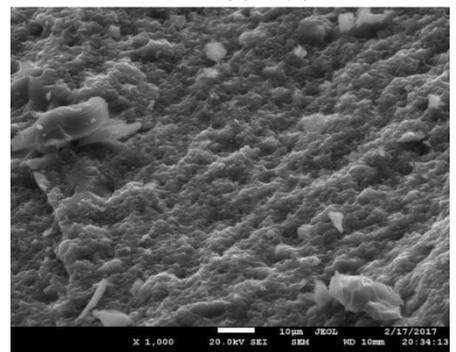
**НФП-60-500**



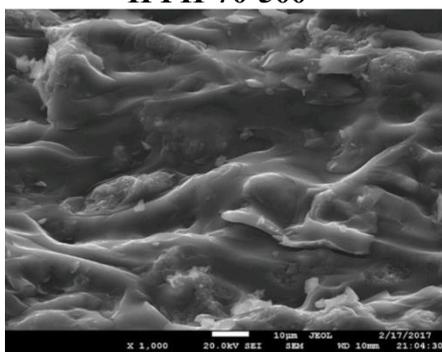
**НФП-70-500**



**НФП-80-500**



**НФП-90-500**



**НФП-100-500**

Рис. 4.9 Микрофотографии поверхности образцов, приготовленных из нефтяного пека (НФП) после термической обработки 500 °С при увеличении  $\times 1000$  (контраст во вторичных электронах)

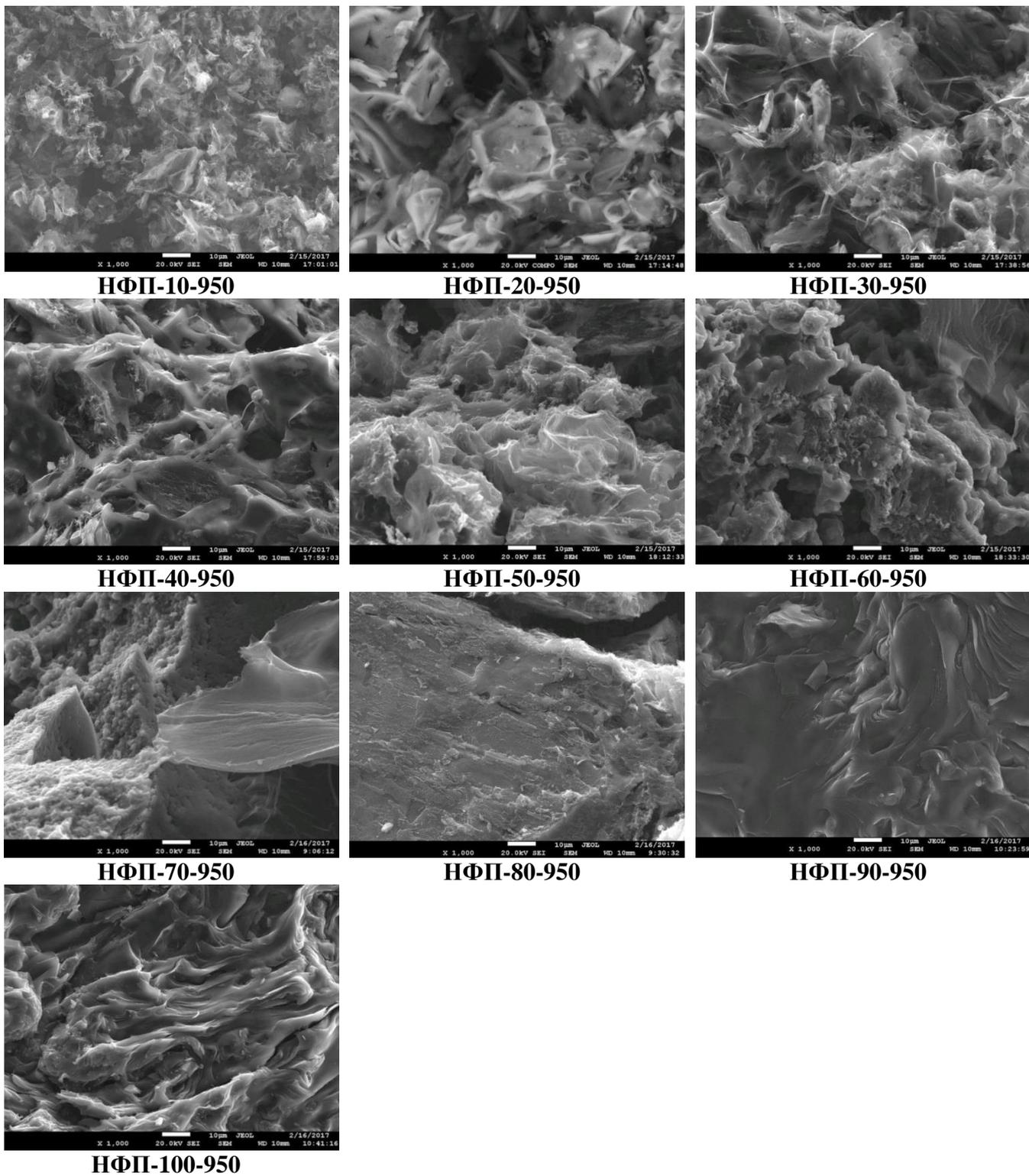


Рис. 4.10 Микрофотографии поверхности образцов, приготовленных из нефтяного пека (НФП) после термической обработки 950 °С при увеличении  $\times 1000$  (контраст во вторичных электронах)

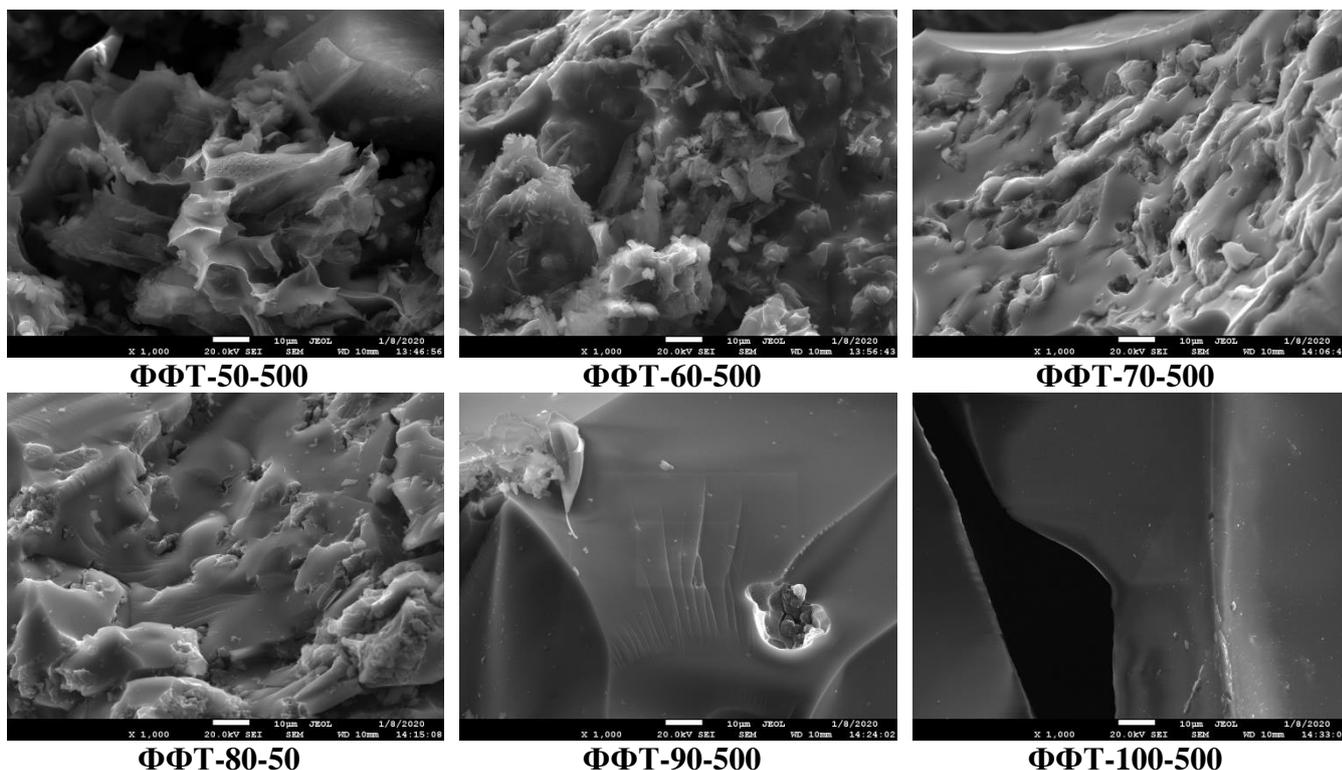


Рис. 4.11 Микрофотографии поверхности образцов, приготовленных из фенолфталеина (ФФТ) после термической обработки 500°C при увеличении  $\times 1000$  (контраст во вторичных электронах)

### 4.3 Количественный С, N, Н – элементный анализ

Результаты количественного определения химического состава образцов представлены в таблице 4.1 – таблице 4.5. Для образцов, термообработка которых производилась при температуре 500 °С, были отобраны однофазные образцы, а именно – с массовой долей пека 50-100 %. Для химического анализа образцов, термообработка которых проводилась при температуре 950 °С, был выбран один образец из серии, содержащий одну фазу, массовая доля меламина в котором была максимальна, а именно образец с массовой долей пека 50 %.

Химический состав для всех исследуемых образцов изменяется сходным образом. Концентрация кислорода в образцах определялась расчетным методом как разница суммы всех компонентов и 100 %.

Анализ полученных данных позволил выявить некоторые закономерности. Максимальная концентрация водорода наблюдается в образцах, приготовленных из сланцевого (СЛП) и нефтяного (НФП) пека.

Таблица 4.1 Результаты количественного химического анализа для образцов, приготовленных из сланцевого пека (СЛП)

| № п/п    | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация масс. % |              |             |             |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|
|          |                      |                       | С                    | N            | H           | *O          |
| 1        | <b>ВТП-0-500</b>     | <b>0</b>              | <b>35,30</b>         | <b>62,04</b> | <b>1,78</b> | <b>0,88</b> |
| 2        | СЛП-50-500           | 50                    | 75,27                | 17,87        | 2,08        | 4,78        |
| 3        | СЛП-60-500           | 60                    | 77,20                | 15,28        | 2,23        | 5,29        |
| 4        | СЛП-70-500           | 70                    | 83,92                | 6,86         | 2,70        | 6,52        |
| 5        | СЛП-80-500           | 80                    | 74,19                | 14,84        | 2,15        | 8,82        |
| 6        | СЛП-90-500           | 90                    | 89,02                | 2,59         | 2,77        | 5,62        |
| 7        | СЛП-100-500          | 100                   | 90,04                | 0,42         | 2,96        | 6,58        |
| <b>8</b> | <b>СЛП-50-950</b>    | <b>50</b>             | <b>91,24</b>         | <b>5,55</b>  | <b>0,41</b> | <b>2,8</b>  |

Таблица 4.2 Результаты количественного химического анализа для образцов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного пека (ВТП)

| № п/п    | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация масс. % |              |             |             |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|
|          |                      |                       | С                    | N            | H           | *O          |
| 1        | <b>ВТП-0-500</b>     | <b>0</b>              | <b>35,30</b>         | <b>62,04</b> | <b>1,78</b> | <b>0,88</b> |
| 2        | ВТП-50-500           | 50                    | 73,99                | 21,5         | 1,71        | 2,8         |
| 3        | ВТП -60-500          | 60                    | 80,52                | 16,08        | 2,12        | 1,28        |
| 4        | ВТП -70-500          | 70                    | 87,22                | 8,09         | 2,43        | 2,26        |
| 5        | ВТП -80-500          | 80                    | 92,40                | 3,32         | 2,64        | 1,64        |
| 6        | ВТП -90-500          | 90                    | 92,77                | 2,51         | 2,87        | 1,85        |
| 7        | ВТП -100-500         | 100                   | 93,78                | 0,57         | 3,03        | 2,62        |
| <b>8</b> | <b>ВТП-50-950</b>    | <b>50</b>             | <b>88,85</b>         | <b>7,79</b>  | <b>0,46</b> | <b>2,91</b> |

Таблица 4.3 Результаты количественного химического анализа для образцов, приготовленных из нефтяного пека (НФП)

| № п/п    | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация масс. % |              |             |             |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|
|          |                      |                       | С                    | N            | H           | *O          |
| 1        | <b>НФП-0-500</b>     | <b>0</b>              | <b>35,30</b>         | <b>62,04</b> | <b>1,78</b> | <b>0,88</b> |
| 2        | НФП-50-500           | 50                    | 71,52                | 22,12        | 1,79        | 4,57        |
| 3        | НФП-60-500           | 60                    | 75,94                | 16,44        | 2,03        | 5,59        |
| 4        | НФП-70-500           | 70                    | 85,60                | 7,74         | 2,48        | 4,18        |
| 5        | НФП-80-500           | 80                    | 88,43                | 3,73         | 2,87        | 4,97        |
| 6        | НФП-90-500           | 90                    | 89,40                | 2,24         | 3,23        | 5,13        |
| 7        | НФП-100-500          | 100                   | 90,33                | 0,43         | 3,41        | 5,83        |
| <b>8</b> | <b>НФП-50-950</b>    | <b>50</b>             | <b>87,20</b>         | <b>7,28</b>  | <b>0,56</b> | <b>4,96</b> |

Таблица 4.4 Результаты количественного химического анализа для образцов, приготовленных из среднетемпературного каменноугольного пека (СТП)

| № п/п    | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация масс. % |              |             |             |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|
|          |                      |                       | С                    | N            | H           | *O          |
| 1        | <b>СТП-0-500</b>     | <b>0</b>              | <b>35,30</b>         | <b>62,04</b> | <b>1,78</b> | <b>0,88</b> |
| 2        | СТП-50-500           | 50                    | 73,01                | 22,38        | 1,64        | 2,97        |
| 3        | СТП-60-500           | 60                    | 81,99                | 13,83        | 2,07        | 2,11        |
| 4        | СТП-70-500           | 70                    | 87,49                | 7,90         | 2,29        | 2,32        |
| 5        | СТП-80-500           | 80                    | 90,64                | 4,20         | 2,51        | 2,65        |
| 6        | СТП-90-500           | 90                    | 91,97                | 2,56         | 2,91        | 2,56        |
| 7        | СТП-100-500          | 100                   | 93,84                | 1,41         | 2,52        | 2,23        |
| <b>8</b> | <b>СТП-50-950</b>    | <b>50</b>             | <b>89,01</b>         | <b>6,88</b>  | <b>0,58</b> | <b>3,53</b> |

Таблица 4.5 Результаты количественного химического анализа для образцов, приготовленных из фенолфталеина (ФФТ)

| № п/п    | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация масс. % |               |              |             |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|--------------|-------------|
|          |                      |                       | С                    | N             | H            | *O          |
| 1        | <b>ФФТ-40-500</b>    | <b>40</b>             | <b>54</b>            | <b>35,905</b> | <b>2,705</b> | <b>7,39</b> |
| 2        | <b>ФФТ-50-500</b>    | <b>50</b>             | <b>59,91</b>         | <b>28,545</b> | <b>2,745</b> | <b>8,8</b>  |
| 3        | ФФТ-60-500           | 60                    | 69,94                | 21,01         | 3,06         | 5,99        |
| 4        | ФФТ-70-500           | 70                    | 75,06                | 15,41         | 3,165        | 6,365       |
| 5        | ФФТ-80-500           | 80                    | 78,685               | 9,93          | 2,965        | 8,42        |
| 6        | ФФТ-90-500           | 90                    | 83,94                | 5,725         | 3,425        | 6,91        |
| 7        | ФФТ-100-500          | 100                   | 89,15                | 0,85          | 3,82         | 6,18        |
| <b>8</b> | <b>ФФТ-50-950</b>    | <b>50</b>             | <b>79,375</b>        | <b>9,535</b>  | <b>1,29</b>  | <b>9,8</b>  |

Наименьшая концентрация водорода наблюдается в образцах, приготовленных из среднетемпературного (СТП) и высокотемпературного (ВТП) пека. В образцах, приготовленных из ФФТ, наблюдается самая высокая концентрация водорода. Это является следствием высокого содержания водорода в ФФТ. Важно отметить, что для всех образцов наблюдается уменьшение концентрации водорода при увеличении содержания азота, источником которого является меламина, что позволяет сделать вывод о том, что содержащийся в меламине ( $C_3N_6H_6$ ) водород удаляется в процессе термоллиза в виде аммиака ( $NH_3$ ), не взаимодействуя с ароматическими кольцами, содержащимися в пеке. Концентрация водорода в образце, приготовленном без добавления пека, после термической обработки  $500\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 1,78 %, что практически совпадает со значением, полученным для всех серий образцов, в которых массовая доля пека соответствует 50 %. Очевидно, что данная концентрация соответствует минимальному содержанию

водорода, возможному для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 500 °С. На рис. 4.12 представлена зависимость содержания водорода от массовой доли пека для образцов, термообработка которых производилась при температуре 500 °С. Концентрация водорода линейно возрастает с увеличением массовой доли пека, что соответствует водороду, связанному с ароматическими кольцами. В чистом политриазинимиде (РТИ) $C_6N_9H_3$ , включающем имидные мостики  $-NH-$ , содержание водорода соответствует 1,49 масс. %. Низкое содержание водорода в образцах с массовой долей пека 50% для разных видов пека (1,64, 1,72, 1,79 и 2,08 масс. % для СТП, ВТП, НФП и СЛП соответственно) при высоком содержании азота (21-22 масс. %) косвенно свидетельствует о том, что в этих образцах также доминируют имидные  $-NH-$ , а не амидные  $-NH_2$  группировки. Далее это предположение было проверено методом ИК-спектроскопии.

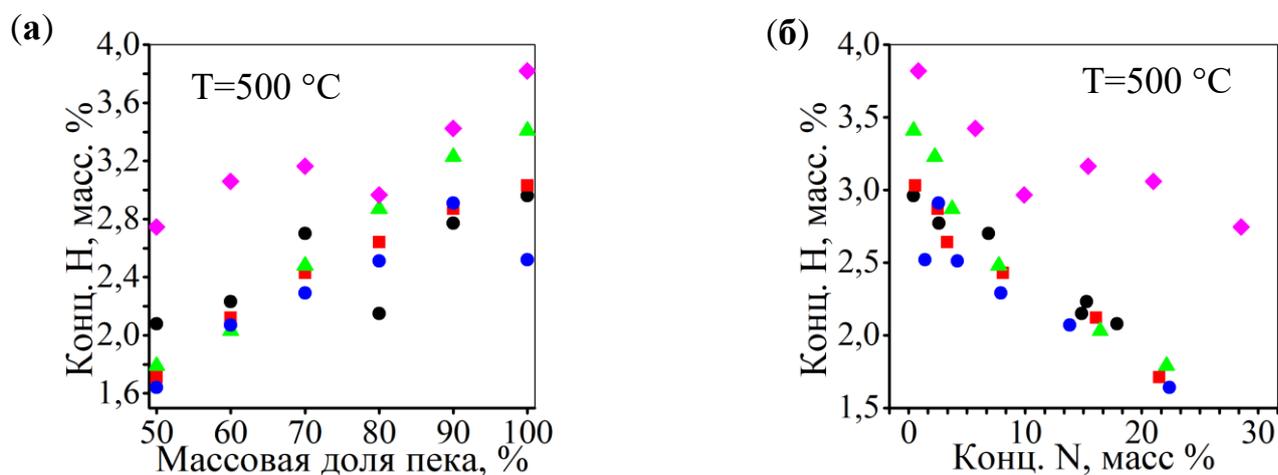


Рис. 4.12: Зависимость содержания водорода от массовой доли пека (а), соотношение концентрации водорода относительно азота (б) для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 500 °С

Изменение содержания кислорода не коррелирует с изменением содержания водорода, что свидетельствует о том, что кислород и водород присутствуют в разных группировках и в разных молекулах. Вероятнее всего, кислород присутствует в форме  $C=O$  и  $C-O-C$  групп. Также можно отметить, что изменение содержания кислорода слабо коррелирует с изменением содержания углерода и азота, что может свидетельствовать о том, что аммиак, выделяющийся при

разложении меламина, не способен вывести кислород из пека. Связи C=O и C-O-C являются достаточно прочными и не разрушаются при температуре обработки 500 °С.

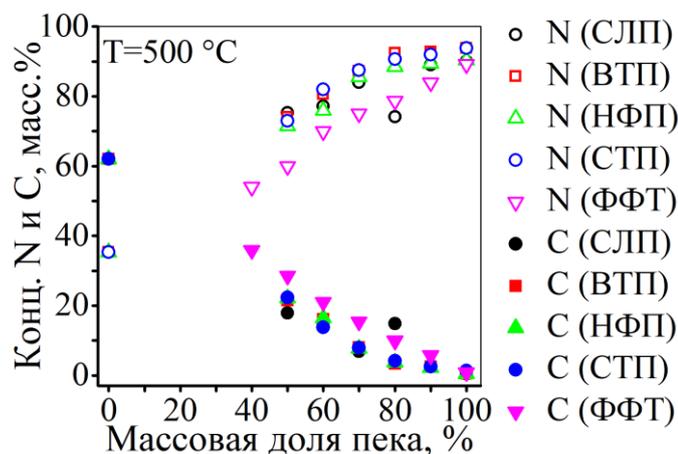


Рис. 4.13 Зависимость изменения углерода и азота от массовой доли пека

Для всех исследуемых серий образцов наблюдается увеличение содержания азота с уменьшением массовой доли пека, при этом наблюдается уменьшение содержания атомов углерода. Для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 950 °С, наблюдается резкое снижение содержания атомов азота относительно такого же образца, обработанного при 500 °С. На рис. 4.13 представлена зависимость изменений содержания азота и углерода в зависимости от массовой доли пека.

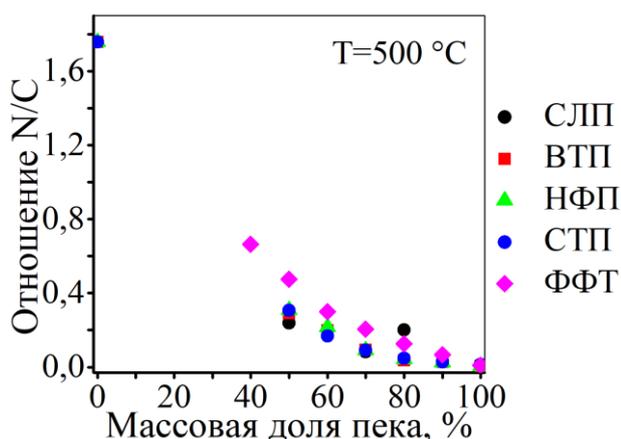


Рис. 4.14 Отношение N/C в зависимости от массовой доли пека

На рис 4.14 представлена зависимость изменения отношения числа атомов азота к атомам углерода. С увеличением массовой доли меламина отношение атомов азота к атомам углерода возрастает.

#### 4.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для исследования химического состава, а также для изучения молекулярного окружения атомов и их химического состояния методом РФЭС наибольший интерес представляла серия образцов, приготовленных из среднетемпературного пека после термической обработки при 500 °С.

На рис. 4.15 (а) представлены обзорные спектры РФЭС для трех образцов с массовой долей пека 0, 50, 100 процентов. На обзорном спектре присутствуют пики, энергия связи которых соответствует линиям C1s, N1s, O1s. Из обзорных спектров видно, что химический состав серии образцов схож, однако для образцов с различной массовой долей пека характерна разная интенсивность пиков, что свидетельствует о различной концентрации присутствующих в образце химических элементов. Спектры, расположенные между окрашенными в красный и синий цвет (рис. 4.5 (б, в, г)), соответствуют двухфазным образцам и представляют спектры высокого разрешения для линий C1s (энергия связи ~ 285 эВ), N1s (энергия связи ~ 401 эВ), O1s (энергия связи ~ 533 эВ) соответственно для образцов с различной массовой долей пека. На рис 4.15 (б) видно, что линия C1s с увеличением массовой доли 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 массовой доли пека, но при этом значительно изменяется ее интенсивность. Максимальное значение интенсивности N1s характерно для образца, приготовленного из меламина (СТП-0-500). Для образца, приготовленного из чистого пека (СТП-100-500), данная линия практически отсутствует. Форма линии O1s практически не изменяется. Интенсивность незначительно изменяется случайным образом от образца к образцу, но в целом,

концентрация кислорода растет с ростом содержания пека, что объясняется наличием кислородсодержащих молекул в исходном пеке.

Таблица 4.6 Результаты количественного химического анализа, полученные методом РФЭС для образцов, приготовленных из среднетемпературного каменноугольного пека (СТП)

| № п/п | Наименование образца | Массовая доля пека, % | Концентрация, атом. % (масс. %) |              |            |
|-------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------|------------|
|       |                      |                       | C                               | N            | O          |
| 1     | СТП-0-500            | 0                     | 50,2 (46,3)                     | 48,75 (52,4) | 1,05 (1,3) |
| 2     | СТП-10-500           | 10                    | 49,02 (45,1)                    | 50,07 (53,8) | 0,91 (1,1) |
| 3     | СТП-20-500           | 20                    | 49,67 (45,8)                    | 49,52 (53,2) | 0,82 (1,0) |
| 4     | СТП-30-500           | 30                    | 48,64 (44,7)                    | 50,27 (53,9) | 1,09 (1,3) |
| 5     | СТП-40-500           | 40                    | 48,79 (44,8)                    | 49,05 (52,5) | 2,16 (2,6) |
| 6     | СТП-50-500           | 50                    | 67,73 (64,0)                    | 29,76 (32,8) | 2,51 (3,1) |
| 7     | СТП-60-500           | 60                    | 84,39 (82,0)                    | 13,53 (15,3) | 2,08 (2,7) |
| 8     | СТП-70-500           | 70                    | 91,72 (89,6)                    | 2,3 (2,6)    | 5,98 (7,8) |
| 9     | СТП-80-500           | 80                    | 94,65 (93,5)                    | 3,11 (3,6)   | 2,24 (2,9) |
| 10    | СТП-90-500           | 90                    | 96,54 (95,8)                    | 2,27 (2,6)   | 1,2 (1,6)  |
| 11    | СТП-100-500          | 100                   | 96,41 (95,6)                    | 2,19 (2,5)   | 1,4 (1,8)  |

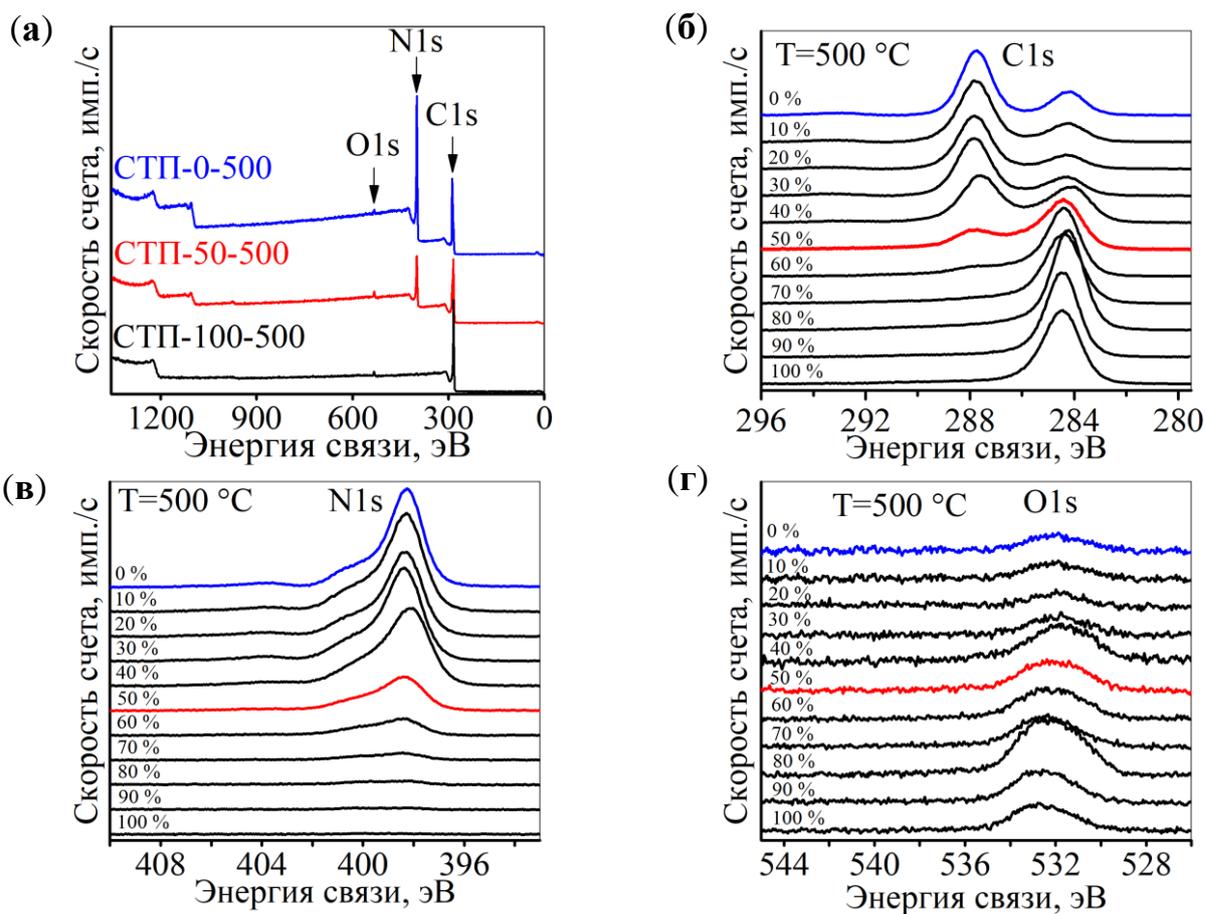


Рис. 4.15 Спектры РФЭС: обзорный спектр (а), линия C1s (б), линия N1s (в), линия O1s (г).

Атомная концентрация химических элементов пропорциональна площади пиков. Определить атомную концентрацию химических элементов в образцах возможно путем деления площади пиков от различных химических элементов, нормированных на сечение фотоионизации, и эффективностью регистрации детектора. Сечение фотоионизации для излучения  $AlK_{\alpha 1}$  соответствует  $C - 1$ ,  $N - 1,8$ ,  $O - 2,9$  [194]. В таблице 4.6 представлены результаты количественного определения атомной концентрации химических элементов.

На рис. 4.16 представлено изменение концентрации  $C$ ,  $N$ ,  $O$  и соотношение  $N/C$  в зависимости от массовой доли пека. Концентрации, рассчитанные по спектрам РФЭС, хорошо согласуются с данными количественного  $C$ ,  $N$ ,  $H$  – элементного анализа (Таблица 4.4).

Из рис. 4.16 (а) видно, что для образцов с массовой долей пека 0-40 % атомные концентрации остаются постоянными. При массовой доле пека 50-70 % происходит существенное увеличение доли атомов углерода с одновременным уменьшением доли атомов азота. Для образцов с массовой долей пека 80-100 % концентрации углерода и азота изменяются незначительно. Зависимость отношения атомов азота к атомам углерода в зависимости от массовой доли пека имеет еще более крутой характер (рис 4.16 (б)).

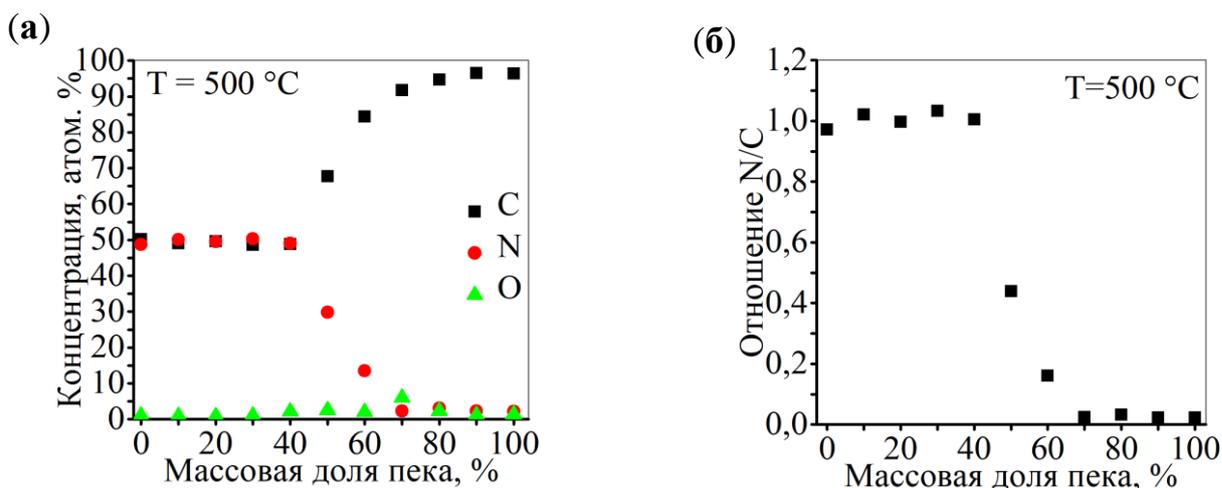


Рис. 4.16 Зависимость изменения концентрации атомов  $C$ ,  $N$ ,  $O$  от массовой доли пека (а), отношение количества атомов азота к атомам углерода (б)

Для изучения тонкой структуры спектров РФЭС проводилось разложение спектральных линий на отдельные компоненты при помощи программного обеспечения PeakFit v4.12. Количество компонент, а также их приблизительная величина химического сдвига определялась из литературных данных.

На рис. 4.17 (а) приведено разложение спектра образца, приготовленного из чистого меламина (СТП-0-500), который характеризуется максимальной концентрацией азота. Компонента линии C1s с энергией связи 284,22 эВ соответствует основному пику (C-C), компоненты с энергиями связи 286,18 могут быть обусловлены наличием связи CO, 287,75 эВ, что можно отнести к атомам азота, связанным с атомами углерода C-N. Также о наличии двойных связей C=N свидетельствует наблюдаемый р-экситон. Компонента с энергией связи 289,0 эВ обусловлена наличием связи O-C=O.

На рис. 4.17 (б) представлен спектр N1s, который содержит в себе 4 компоненты. Компонента с энергией связи 398,26 эВ соответствует пиридиновому атому азота, 399,83 эВ – пирролоподобному атому азота, 400,90 эВ - графитоподобному атому азота, а 403,99 эВ – окисленному атому азота.

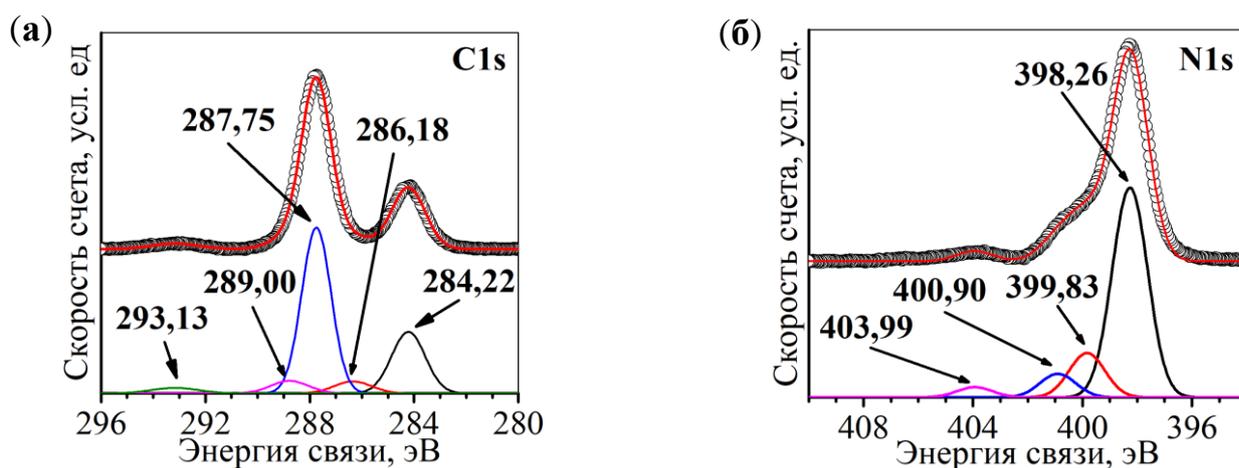


Рис. 4.17 Пример разложения линии образца, полученного из чистого меламина: линия C1s (а) и N1s(б)

На рис. 4.19 (а, б) представлена зависимость изменения каждой компоненты относительно общей площади пиков линии N1s и C1s от массовой доли пека. С увеличением массовой доли пека происходит значительное изменение площади

компонент C1s- и N1s-линии. С ростом в исходной смеси содержания меламина возрастает доля атомов, относящихся к пиридин-N, при этом наблюдается уменьшение атомов пиррол-N и графит.-N, а также наблюдается уменьшение количества атомов пиридин-N=O.

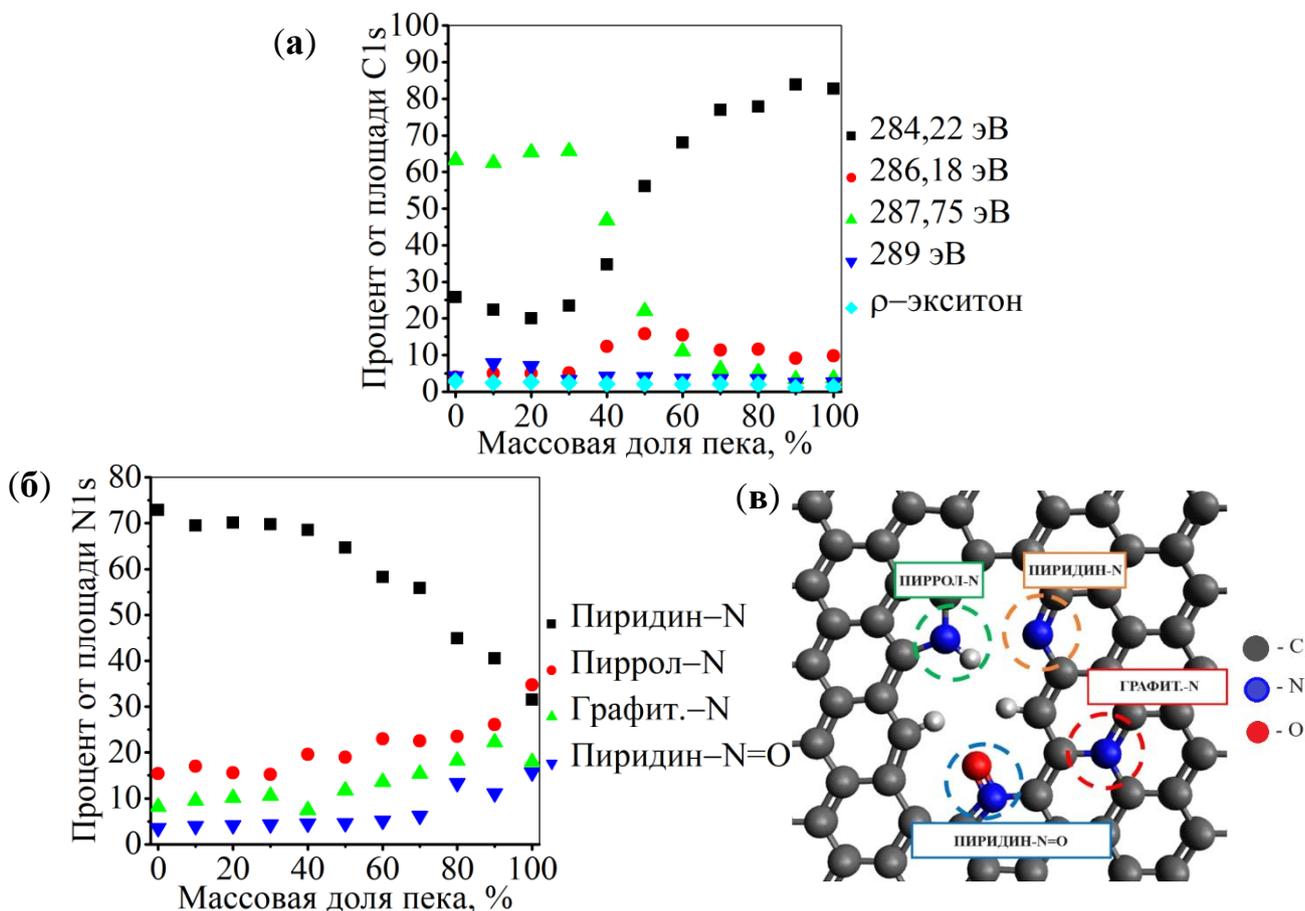


Рис 4.19 Зависимость изменения отношения площади каждой компоненты спектра к суммарной площади линии C1s (а), N1s (б), иллюстрация атомов азота, находящихся в различном окружении

Таким образом, по данным РФЭС можно сделать выводы о том, что концентрация кислорода растет с ростом содержания пека, что объясняется наличием кислородсодержащих молекул в исходном пеке. Концентрации, рассчитанные по спектрам РФЭС, хорошо согласуются с данными количественного С, N, Н – элементного анализа. Можно выделить наличие в однофазных образцах трех разных типов атомов азота и четырех разных типов атомов углерода. РФЭС позволила доказать, что пиридиноподобные группировки

доминируют во всех образцах. Вместе с тем, доля графито- и пирролоподобного азота растет с увеличением доли пека в исходной смеси.

#### 4.5 ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры образцов, синтезированных из различных видов пека и фенолфталеина, демонстрируют между собой большое сходство (рис. 4.20 – рис. 4.21).

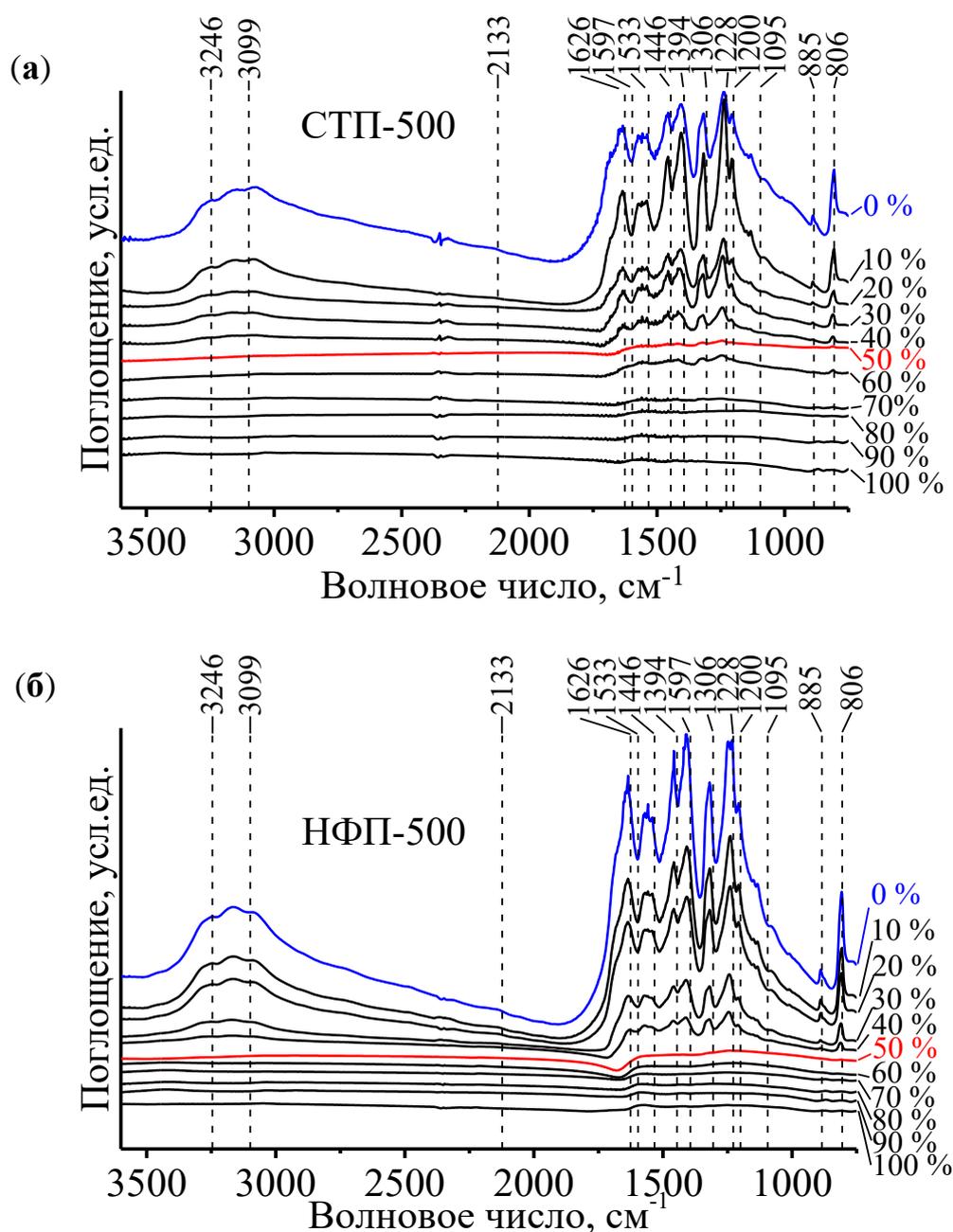


Рис 4.20 ИК-спектры образцов, приготовленных на основе различных видов пека при температуре 500 °С: СТП (а), НФП (б)

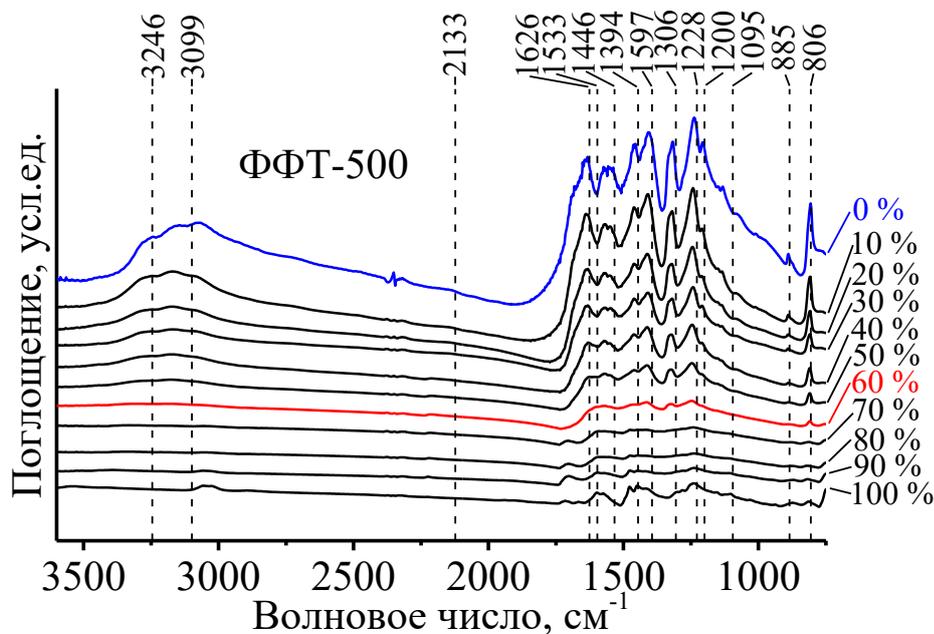


Рис 4.21 ИК спектры образцов, приготовленных на основе фенолфталеина при температуре 500 °С

Спектры образцов с содержанием меламина 60-100% имеют одинаковый набор пиков поглощения, которые принадлежат фазе g-CN. Полосы поглощения в диапазоне 2700-3500  $\text{см}^{-1}$  относятся к связям O-H, N-H [195]. Диапазон около 2900-3100 соответствует  $sp^3$ -, и  $sp^2$ -гибридизации связей C-H [196]. Диапазон 1000-1700  $\text{см}^{-1}$  обычно связан с характерными колебательными модами гетероциклов C-N, C-C и C-O в ароматических сопряженных циклах [197]. Полоса около 885  $\text{см}^{-1}$ , присутствующая в спектре связана с образованием мелама и мелема – промежуточных соединений, образующихся в процессе термолиза меламина. Полосу поглощения 806  $\text{см}^{-1}$  относят к специфической «дыхательной» колебательной моде графитоподобного нитрида углерода (g-CN) [198], при которой атом азота попеременно отклоняется выше и ниже плоскости соседних атомов углерода. Для образцов, приготовленных из различных видов пека, характерно отсутствие этой интенсивной полосы при массовой доле пека 50-100 %. Это свидетельствует о том, что в этих материалах нет фазы g-CN, а атомы азота хаотически расположены в графеновом листе по типу твердого раствора. Для образцов с массовой долей пека 60-100% наличие данной полосы поглощения коррелирует с появлением рефлексов фазы g-CN на дифрактограммах. Для образцов, приготовленных ФФТ, полоса около 806  $\text{см}^{-1}$  наблюдается и в области

массовой доли фенолфталеина 60-100 массовых процентов. Однако, поскольку эта полоса присутствует в чистом ФФТ, ее для этого диапазона составов следует отнести к не содержащим азота группировкам.

На основе данных ИК-спектроскопии можно сделать следующие выводы. Образцы, синтезированные из различных видов пека и фенолфталеина, демонстрируют между собой большое сходство, при этом они согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Однофазные образцы (особенно на основе пеков) отличаются крайне слабыми полосами поглощения, что соответствует высокой разупорядоченности структуры. Важным является то, что по данным ИК-спектроскопии не выявлено наличие amino- и цианогрупп в составе исследованных образцов.

#### **4.6 Синхронный термический анализ**

Синхронный термический анализ был проведен для серии образцов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного пека (ВТП). На рис. 4.21 (а) представлены кривые потери массы для образцов с различной массовой долей пека. На рис. 4.22 (б) представлена кривая изменения массы при нагревании (ТГ), а также кривая скорости потери массы (ДТГ) для образца с массовой долей пека 50 %. Потерю массы образцов можно разделить на низкотемпературный и высокотемпературный участки. Первый участок находится в интервале температур 30-300 °С. На первом участке для всех образцов происходит потеря массы 1-2 %, связанная с десорбцией воды, что подтверждается данными масс-спектрометра (рис. 4.23). Скорость потери массы на первом участке для серии образцов представлена на рис. 4.22 (в), и можно отметить, что для плотных образцов адсорбция наименьшая. Также косвенно можно судить об увеличении гидрофильности однофазных образцов. Основная потеря массы образцов происходит на втором участке 500 – 1000 °С (рис. 4.22 (г)). С увеличением массовой доли пека величина потери массы уменьшается. Потеря массы образца, изготовленного из чистого меламина, составляет 100 %, тогда как для образца, приготовленного из чистого пека, составляет только 6 %.

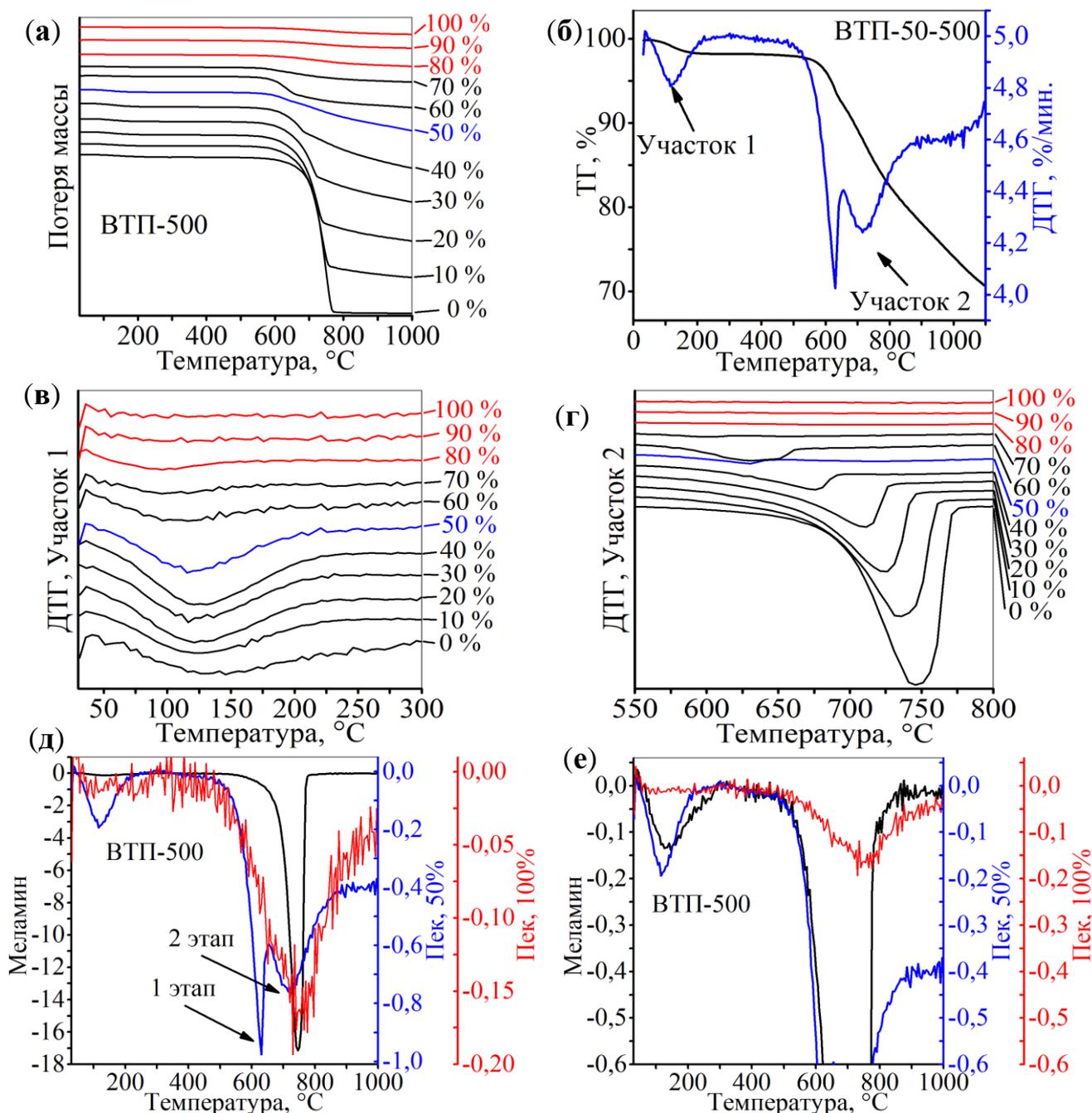


Рис. 4.22 Кривые потери массы для серии ВТП-500 (а), кривая ТГ и ДТГ изменения массы для образца с массовой долей пека 50% (б), кривые ДТГ для серии образцов участок 1 (в), кривые ДТГ для серии образцов участок 2 (г), кривые скорости изменения массы для образцов с содержанием пека 0, 50, 100 %, приведенные к одной интенсивности (д) и приведенные к одному масштабу (е) (на всех графиках синим обозначен образец с массовой долей пека 50 %, красным – образцы, в которых присутствует один этап потери массы)

Для образцов с массовой долей пека 10-70 % потеря массы на втором участке происходит за счет двух этапов, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на кривой скорости изменения массы (рис. 4.22 (д)). Первый процесс характерен

для разложения g-CN, второй – для термоллиза полукокса. При этом происходит смещение положения максимума ДТГ в сторону уменьшения температуры (рис. 4.22 (г)). Разложение нитрида углерода выявляется на масс-спектре благодаря появлению дициана (CN)<sub>2</sub> в газообразных продуктах. После быстрого разложения g-CN, на следующей, более медленной стадии, вместо дициана в газовой фазе доминирует аммиак, азот и CO, CO<sub>2</sub>. Последние два газа сложно количественно зарегистрировать, поскольку в используемом проточном газе (аргоне) присутствует заметная концентрация азота (рис. 4.23).

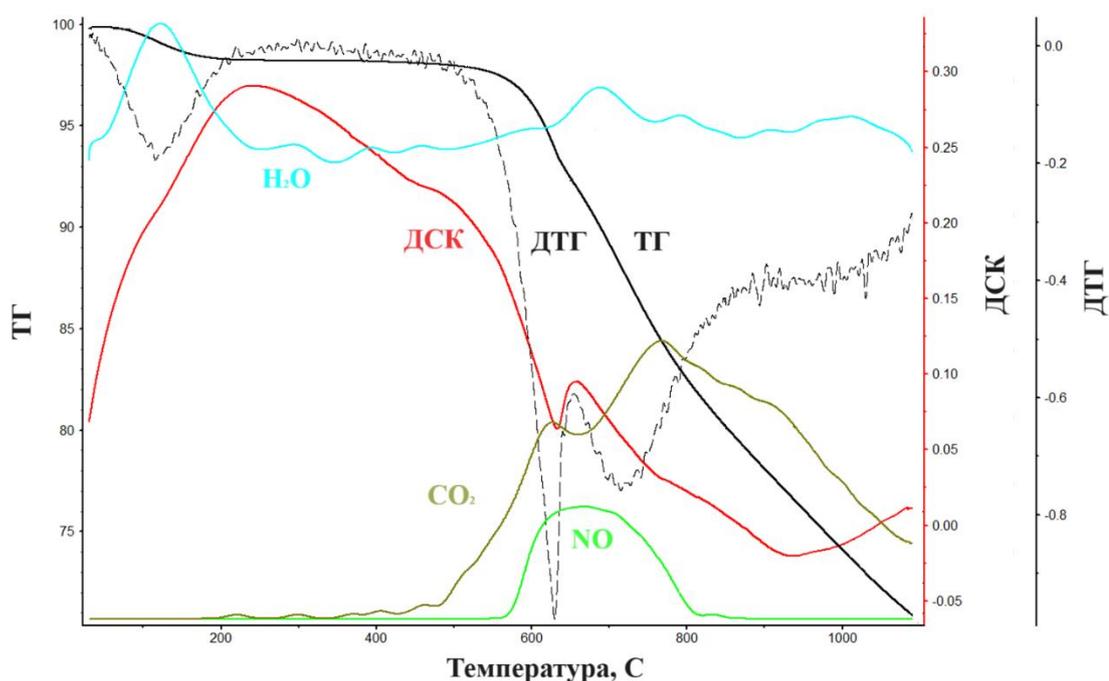


Рис. 2.23 Данные масс-спектрометра для образца ВТП-50-500

Для образцов с массовой долей пека 0% потеря 97% массы (этап 1) в диапазоне температур 500-780 °С с последующей медленной потерей около 1% до температуры 1000 °С. Для образцов с массовой долей пека 10-70 % характерно наличие этапа 1 и этапа 2, которые протекают с различной скоростью (рис. 4.22 (д)). Температура перехода от первого этапа (быстрая потеря массы, разложение g-CN) ко второму (медленная потеря массы, выделение NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CO из полукокса) уменьшается с увеличением массовой доли пека (рис. 4.24 (а)). На рис. 4.24 (б) представлена зависимость потери массы образцов на первом и втором этапах в зависимости от массовой доли пека, а также общая потеря массы.

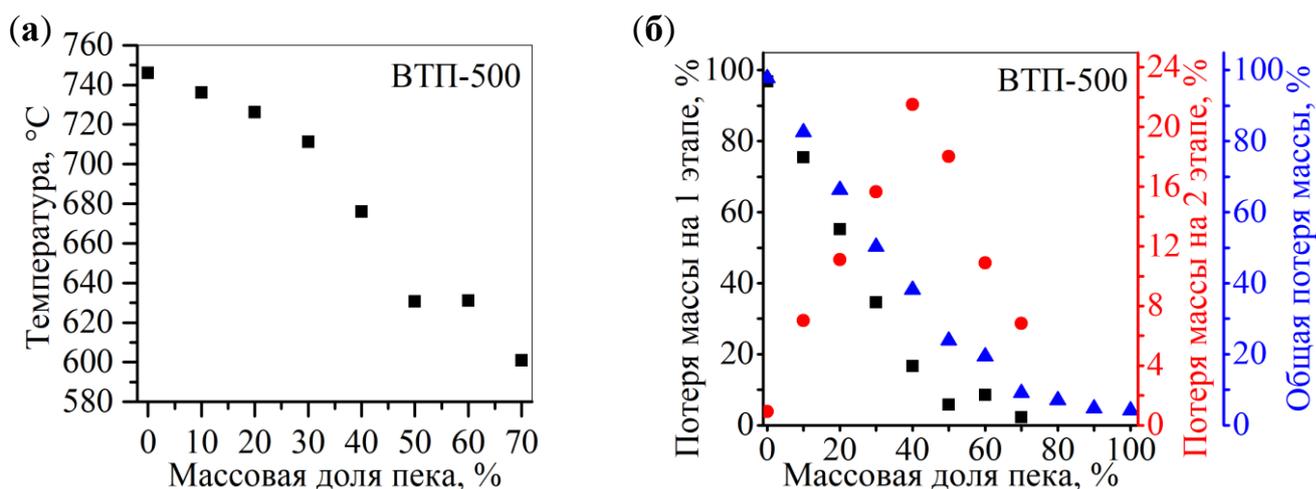


Рис. 4.24 Изменение температуры перехода от первого этапа потери массы ко второму (а), потеря массы на 1 и 2 этапах в зависимости от массовой доли пека (б).

Для образцов с массовой долей пека 0-40 % наблюдаются линейные зависимости потери массы на первом и втором этапе от массовой доли пека. При этом с увеличением потери массы на втором этапе потеря массы на первом этапе уменьшается. Суммарная потеря массы для двух этапов линейно уменьшается. Такой характер потери массы характерен для механической смеси двух компонент с разной температурой термоллиза. Для образцов с массовой долей пека 50-70% наблюдается линейное уменьшение массы, как для первого, так и для второго этапов. Суммарная масса потери массы для двух этапов уменьшается. Для образцов с массовой долей пека 80-100 % первый этап потери массы отсутствует, и потеря массы полностью происходит за счет второго этапа.

Большая протяженность по температуре второго этапа (500-1000 °С), относящегося к разложению углерод-азотных материалов, может быть объяснена присутствием в структуре раствора трех типов атомов азота: пирроло-, пиридиноподобных. Первый тип азота представляется наименее прочно связанным, а последний – наиболее прочно связанным. Поэтому следует ожидать, что пирролоподобные атомы азота удаляются первыми при нагревании. Более прочно связанные графитоподобные атомы азота удаляются только при нагревании выше 900 °С, на втором этапе разложения углерод-азотных материалов.

Температура максимальной скорости разложения нитрида углерода плавно снижается от 743,9 до 675,2 °С при переходе от образца чистого g-CN к образцу, синтезированному с 50 масс. % пека. Аналогично снижается температура завершения этого процесса от 780 до 692 °С (рис. 4.24 (а)). Температура начала разложения для всех образцов одинакова и соответствует 500 °С, что объясняется тем, что в процессе синтеза все образцы находились при этой температуре в течение 100 ч. и достигли определенного устойчивого состояния, при котором потеря массы практически завершилась.

g-CN разлагается в узком интервале температур, и ведет себя как чистая фаза. Углерод-азотные материалы имеют переменное содержание азота и по мере прокаливании до 1000 °С, образцы теряют азот, причем для раствора потеря азота – это не невариантное превращение, а длительный процесс, причем вместе с азотом продолжается выделение водородсодержащих молекул и CO.

Результаты термоанализа хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и так же подтверждают, что образцы, приготовленные из смесей с 50-100 масс. % пека, образуют углерод-азотные материалы со слоистой структурой, близкой к графиту. Данные химического анализа образцов, полученных при 500 и 900 °С, подтверждают интенсивную потерю атомов азота, водорода и кислорода. Образец, с массовой долей пека 0 %, образует чистый g-CN. Образцы, приготовленные с массовой долей пека 10-40 масс. % образуют смесь фаз насыщенного азотом углерод-азотного материала и g-CN.

По результатам термического анализа можно сделать следующие выводы. Установлено наличие двух этапов термолиза образцов: быстрого в диапазоне 500-780 °С и медленного в диапазоне 600-1000 °С. Первый связан с разложением g-CN, которое можно отнести к невариантным превращениям. Второй связан с постепенным разрушением пирроло-, пиридино- и графитоподобных атомов азота в углерод-азотных материалах.

Наличие совпадающего по температуре и быстрой скорости потери массы первого этапа разложения у образцов с массовой долей 50-70% пека можно

объяснить наличием островков политриазинимида в графеноподобных листах углерод-азотных материалов. Эти островки достаточно малы и не выявляются на дифрактограммах и ИК-спектрах, однако при термолизе они разлагаются одновременно с однофазным g-CN.

#### 4.7 Моделирование структуры

Результаты комплексного исследования морфологии, химического и фазового состава позволили сделать вывод о структуре получаемых материалов и сопоставить их с известными, а также с теоретически предсказанными структурами. На треугольнике составов (рис. 4.25) представлены точки, соответствующие составу полученных однофазных материалов, прекурсора (меламин), а также гипотетических чистых продуктов – мелона и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

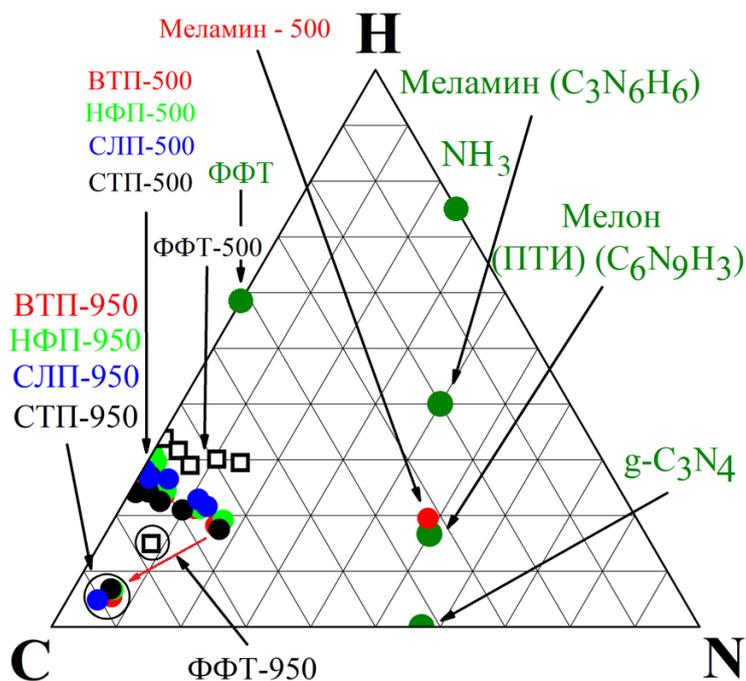


Рис. 4.25 Треугольная Гиббса – Розебома для полученных углерод азотных материалов и известных и теоретически предсказанных составов.

Для образцов, приготовленных из различных видов пека, обработанных при температуре 500 °С, характерно уменьшение содержания водорода с увеличением концентрации азота. В общем, вся линейка составов (ВТП-500, НФП-500, СЛП-500 и СТП-500) при введении азота стремится к точке на диаграмме, соответствующей составу g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При повышении температуры синтеза до 950 °С

происходит снижение как концентрации азота, так и концентрации водорода. Данный факт позволяет сделать вывод о том, повышение температуры синтеза не может привести к образованию свободной от водорода фазы  $C_xN_y$ . Образец, приготовленный из чистого меламина при 500 °С, близок по составу к мелону ( $C_6N_9H_3$ ). Образцы, приготовленные из ФФТ, после термической обработки содержат большую концентрацию водорода. Этот факт можно объяснить более высокой концентрацией водорода относительно пека в исходном ФФТ. В целом вся линейка составов стремится к точке, соответствующей мелону. После термической обработки при 950 °С так же, как и в случае с пеком, происходит потеря как азота, так и водорода, но при этом концентрация водорода выше, чем у аналогичных образцов, приготовленных из различных видов пека. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что ФФТ хуже подходит для синтеза углерод-азотных материалов за счет высокого содержания водорода в продукте термолиза.

Данные рентгенофазового анализа позволили установить, что исследуемые образцы, приготовленные из различных видов пека, имеют слоистую структуру, подобную структуре графита. Образец, приготовленный из ФФТ, является рентгеноаморфным и его структура близка к структуре СУ. Так же по данным РФА установлено, что материалы, содержащие одну фазу, соответствуют образцам с массовой долей пека 50-100 % и ФФТ 60-100 %. По данным ИК – спектроскопии установлено, что в образцах, содержащих одну фазу, отсутствуют циано- и амино- группы. Синхронный термический анализ позволил установить, что в образцах, содержащих одну фазу с массовой долей пека 50-70 %, присутствуют фрагменты триазиновых звеньев. Данные электронной микроскопии позволили косвенно подтвердить наличие слоистой структуры для образцов, содержащих меламина в исходной механической смеси.

Данные химического анализа позволили рассчитать брутто-формулу полученных однофазных материалов. Для удобства все компоненты были отнесены к 100 атомам углерода (таблица 4.8 – таблица 4.9). Данные, полученные методом РФА, ИК – спектроскопии, синхронного термического анализа позволили получить информацию о структуре исследуемых образцов.

Таблица 4.8 Брутто-формулы рассчитанные по данным химического анализа для образцов, приготовленных из различных видов пека после термической обработки 500 °С

| № п/п | Массовая доля пека, % | Молекулярная формула (отношение к 100 атомам углерода) |                                |                                  |                                  |
|-------|-----------------------|--|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|       |                       | ВТП-500  | НФП-500                        | СЛП-500                          | СТП-500                          |
| 1     | 50                    | $C_{100}H_{28}N_{24,9}O_{2,8}$                         | $C_{100}H_{30}N_{26,5}O_{4,8}$ | $C_{100}H_{33,2}N_{20,3}O_{4,8}$ | $C_{100}H_{26,8}N_{26,3}O_{3,1}$ |
| 2     | 60                    | $C_{100}H_{32}N_{17,1}O_{1,2}$                         | $C_{100}H_{32}N_{18,6}O_{5,5}$ | $C_{100}H_{34,7}N_{17,0}O_{5,1}$ | $C_{100}H_{30,3}N_{14,5}O_{1,9}$ |
| 3     | 70                    | $C_{100}H_{33}N_{8,0}O_{1,9}$                          | $C_{100}H_{35}N_{7,8}O_{3,7}$  | $C_{100}H_{34,8}N_{17,1}O_{8,9}$ | $C_{100}H_{31,3}N_{7,7}O_{2,0}$  |
| 4     | 80                    | $C_{100}H_{34}N_{3,1}O_{1,3}$                          | $C_{100}H_{39}N_{3,6}O_{4,2}$  | $C_{100}H_{38,6}N_{7,0}O_{5,9}$  | $C_{100}H_{33,2}N_{4,0}O_{2,2}$  |
| 5     | 90                    | $C_{100}H_{37}N_{2,3}O_{1,5}$                          | $C_{100}H_{43}N_{2,1}O_{4,3}$  | $C_{100}H_{37,3}N_{2,5}O_{4,7}$  | $C_{100}H_{38,0}N_{2,4}O_{2,1}$  |
| 6     | 100                   | $C_{100}H_{39}N_{0,5}O_{2,1}$                          | $C_{100}H_{45}N_{0,4}O_{4,8}$  | $C_{100}H_{39,5}N_{0,4}O_{5,5}$  | $C_{100}H_{32,2}N_{1,3}O_{1,8}$  |

Таблица 4.9 Брутто-формулы рассчитанные по данным химического анализа для образцов, приготовленных из различных видов пека после термической обработки 950 °С

| № п/п | Массовая доля пека, % | Молекулярная формула (отношение к 100 атомам углерода) |                              |                              |                              |
|-------|-----------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|       |                       | ВТП-950  | НФП-950                      | СЛП-950                      | СТП-950                      |
| 1     | 50                    | $C_{100}H_6N_{0,07}O_{0,02}$                           | $C_{100}H_8N_{0,07}O_{0,04}$ | $C_{100}H_5N_{0,05}O_{0,02}$ | $C_{100}H_8N_{0,07}O_{0,03}$ |

Данные РФЭС позволили уточнить окружение атомов азота внутри графитового листа. Установлено, что атомы азота преимущественно встраиваются в конфигурацию типа пиридин-N. Так же присутствуют атомы в конфигурации пиррол-N, графит-N, пиридин-N=O (рис. 4.18 (в)). Основываясь на этих данных, было рассчитано процентное содержание атомов азота, находящихся в различном окружении (таблица 4.10). Атомы азота в конфигурации графит-N изоморфно встраиваются в графитовый лист, не создавая дефектов типа вакансии. Атомы азота в конфигурации пиридин-N, пиррол-N, а также пиридин-N=O создают дефекты типа вакансии.

Таблица 4.10 Соотношение атомов азота находящихся в различном окружении по данным РФЭС для образцов серии СТП-500

| № п/п | Массовая доля пека, % | Тип атома азота, % |          |          |             |
|-------|-----------------------|--------------------|----------|----------|-------------|
|       |                       | Пиридин-N          | Пиррол-N | Графит-N | Пиридин-N=O |
| 1     | 50                    | 65                 | 19       | 12       | 5           |
| 2     | 60                    | 58                 | 23       | 14       | 5           |
| 3     | 70                    | 56                 | 23       | 15       | 6           |
| 4     | 80                    | 45                 | 24       | 18       | 13          |
| 5     | 90                    | 41                 | 26       | 22       | 11          |
| 6     | 100                   | 32                 | 35       | 18       | 16          |

Таким образом, исходными данными для построения модели углерод-азотных материалов служат следующие экспериментальные факты:

1. Материал имеет слоистую структуру, подобную структуре графита.
2. в материале присутствуют атомы углерода, азота, водорода и кислорода в соотношении, представленном в таблице 4.4, при этом отсутствуют амино- и циано-группы.
3. в материале существуют четыре различных типа окружения атомов азота в соотношении, представленном в таблице 4.10. При этом пиридиноподобные, пирролоподобные и окисленные атомы азота в структуре графитового слоя связаны с образованием дефекта типа вакансии.
4. в образцах с массовой долей пека 50-70 % в структуре графитового слоя присутствуют островки триазиновых звеньев.

Моделирование одного графитового слоя для каждого состава проводили по следующей методике. На первом этапе строили прямоугольный однослойный слой графена со сторонами размером 30 и 16 гексагона, состоящий из 2011 атомов. На следующем этапе по периметру полученной модели были присоединены 126 атомов водорода ко всем оборванным углеродным связям (Рис. П1). Далее в полученной модели создавались дефекты типа вакансии различного размера от одного до восьми атомов углерода, расположение которых определялось случайным образом, но сравнительно равномерно по всему слою. На места оборванных связей присоединяли атомы водорода. Размеры и

количество дефектов подбиралось таким образом, чтобы отношение атомов водорода к атомам углерода соответствовало экспериментально установленному составу, для образца, полученного из 100 % пека. В результате был получен дефектный графеновый слой с брутто формулой  $C_{1674}H_{664}$  (Рис. П1-2). Далее в полученной модели часть атомов углерода были заменены на пиридино- и графитоподобные атомы азота. Так же были добавлены пирролоподобные атомы азота и атомы кислорода в соответствии с таблицей 4,4, 4.10 для образца с массовой долей пека 100 %. Некоторый недостаток содержания водорода по сравнению с экспериментально найденным компенсировался созданием новых дефектов или увеличением размера уже существующих. Таким образом была получена модель с брутто формулой  $C_{1636}H_{632}N_{21}O_{30}$ , соответствующей образцу со 100% пека (Рис. П3). Далее по описанному алгоритму на основе этой модели была получена модель, соответствующая образцу с массовой долей пека 90%, а на основе модели с 90 % пека была создана модель, соответствующая образцу, полученному из смеси с 80 % пека, с брутто формулами  $C_{1690}H_{616}N_{39}O_{35}$  и  $C_{1628}H_{539}N_{65}O_{39}$  соответственно (Рис. П4-5). Для создания модели, соответствующей образцу с 50% пека, в модель, соответствующую образцу с 80 % пека были внесены триазиновые группировки (островки) (рис. 3.3 б), которые были размещены в вакансиях размером 6 и более атомов углерода. При этом каждое триазиновое кольцо вносило по 3 пиридиноподобных атома азота. Число триазиновых звеньев определялось количеством дефектов, в которые можно было встроить триазиновое кольцо. Далее были добавлены недостающие атомы азота, водорода и кислорода по алгоритму, описанному выше. В результате была получена модель с брутто формулой  $C_{1440}H_{385}N_{383}O_{45}$  с числом триазиновых колец, равным 26 (Рис. П8). Модели для образцов с массовой долей пека 60 и 70 % также были получены на основе модели для образца с 80% пека по тому же алгоритму. Число триазиновых звеньев было определено в соответствии с данными синхронного термического анализа. Полученная таким образом модель для образца с 60 % пека имела брутто формулу  $C_{1527}H_{462}N_{222}O_{29}$  и число триазиновых звеньев 8, а для образца с 70 % пека – брутто формулу  $C_{1607}H_{503}N_{123}O_{32}$  и число

триазиновых звеньев 5 (Рис. П6-7). Таким образом было получено 6 учитывающих особенности структуры моделей, представляющих 1 графитовый слой, химический состав и тип атомов азота которых соответствует полученным в эксперименте результатам. Параметры этих моделей объединены в таблице 4.11, а изображения приведены в приложении.

Таблица 4.11. Характеристики стартовых конфигураций моделей

| Наименование модели | Всего атомов, ед. | Число атомов, ед. |     |    |     | Тип атомов азота, ед. |        |        |             | Число триазиновых фрагментов, ед. |
|---------------------|-------------------|-------------------|-----|----|-----|-----------------------|--------|--------|-------------|-----------------------------------|
|                     |                   | С                 | Н   | О  | N   | Пиридин               | Пиррол | Графит | Пиридин=N-О |                                   |
| Графен              | 2137              | 2011              | 126 | 0  | 0   | 0                     | 0      | 0      | 0           | 0                                 |
| $C_{1674}H_{664}$   | 2338              | 1674              | 664 | 0  | 0   | 0                     | 0      | 0      | 0           | 0                                 |
| Пек, 100%           | 2322              | 1639              | 632 | 30 | 21  | 7                     | 7      | 4      | 3           | 0                                 |
| Пек, 90%            | 2309              | 1619              | 616 | 35 | 39  | 16                    | 10     | 9      | 4           | 0                                 |
| Пек, 80%            | 2271              | 1628              | 539 | 39 | 65  | 28                    | 16     | 17     | 4           | 0                                 |
| Пек, 70%            | 2265              | 1607              | 503 | 32 | 123 | 69                    | 28     | 19     | 7           | 5                                 |
| Пек, 60%            | 2240              | 1527              | 462 | 29 | 222 | 129                   | 51     | 31     | 11          | 8                                 |
| Пек, 50%            | 2253              | 1440              | 385 | 45 | 383 | 245                   | 72     | 45     | 20          | 26                                |

Далее для каждого из полученных графитовых слоев были сформированы модели, состоящие из 4 и 8 слоев. Второй графитовый слой был повернут относительно первого на  $180^\circ$  относительно оси, перпендикулярной средней плоскости слоя. Эти два соседних слоя были обозначены как А и В. Для получения третьего и четвертого слоя первые два были повернуты на  $180^\circ$  относительно оси, проходящей вертикально к плоскости рисунка. Эти слои были обозначены как А'В'. Таким образом из одного графитового слоя был получен пакет из четырех слоев типа АВА'В'. Восьмислойный пакет был получен добавлением к первым четырем еще четырех таких же слоев: АВА'В'АВА'В'. Начальные расстояния между слоями задавались от  $0,4 \text{ \AA}$  до  $0,5 \text{ \AA}$  (в зависимости от степени изогнутости слоев), чтобы исключить на старте избыточно сильные взаимодействия между слоями. На Рис. 4.26 представлена вторичная модель,

соответствующая образцу с массовой долей пека 100%, состоящая из 8 слоев, полученная в результате молекулярно-механических расчетов.

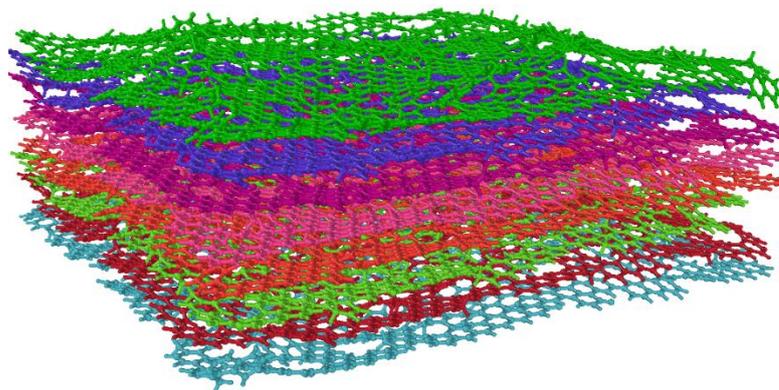


Рис. 4.26 Модель из 8 слоев, соответствующих образцу с массовой долей пека 100 % (различными цветами обозначены первичные модели имеющие различную ориентацию относительно друг друга)

#### 4.7.1 Результаты моделирования

Оптимизация геометрии всех моделей за исключением модели, соответствующей бездефектному графитовому слою, приводит к значительной деформации в плоскости X - Y. На степень деформации в значительной мере влияет число слоев. С уменьшением числа слоев степень деформации увеличивается. На рис. 4.27 представлены изображения моделей, полученные в результате расчетов, соответствующих образцам с массовой долей пека 60% и разным количеством слоев.

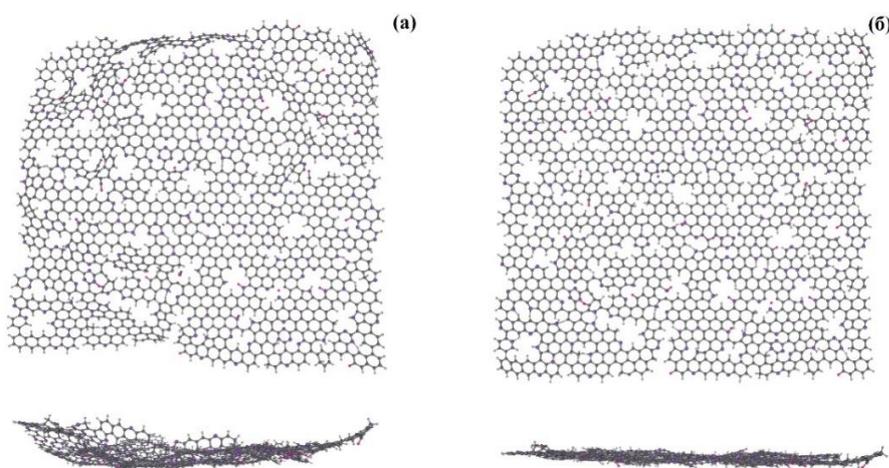


Рис. 4. 27 Изображение одного слоя, соответствующего образцу с массовой долей пека 60 %: результаты расчета одного графитового слоя (а); 8 графитовых слоев (изображение слоя из середины модели) (б) (С – серый, N – фиолетовый, Н – белый, О – красный)

Также стоит отметить, что расстояние между слоями в многослойных моделях не является одинаковым. Для слоев, находящихся на периферии, межслоевое расстояние оказывается несколько больше, чем для слоев, находящихся в середине стопки. Такая же тенденция наблюдается и для степени искривления каждого отдельного слоя. Для слоев, находящихся в центре, характерна менее сильная деформация по сравнению со слоями, находящимися на периферии. Модели, соответствующие образцам с массовой долей пека 100-60 %, сохраняются как отдельные кластеры/слои. Для модели, соответствующей образцу с массовой долей пека 50 % формируются новые ковалентные связи между слоями. На рис. 4.28 представлены изображения таких межслоевых «сшивок». В восьмислойной модели такое связывание осуществляется посредством мостиковых атомов кислорода, связей C–N и C–C.

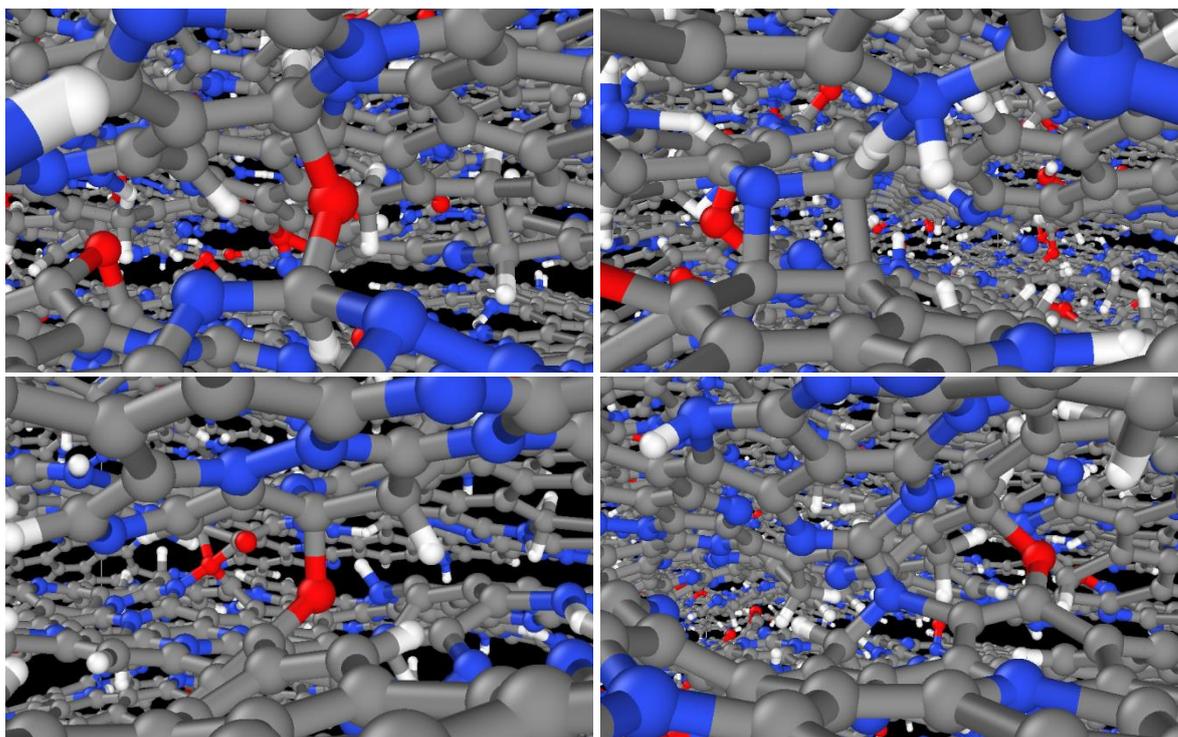


Рис. 4.28 Межслоевые «сшивки» в модели, соответствующей образцу с массовой долей пека 50 % (C – серый, N – синий, H – белый, O – красный)

Численную оценку межслоевого расстояния можно провести по разности  $z$  координат центров масс слоев. За критерий степени искривления слоев можно принять разность координат  $z$  атомов, имеющих максимальное отклонение относительно средней плоскости для каждого отдельного слоя. На рис. 4.28

представлены зависимости межслоевого расстояния и толщины слоя в зависимости от его номера, а также приведены концентрационные зависимости изменения среднего расстояния между слоями и среднего значения толщины слоя от концентрации азота для восьмислойных моделей. Минимальное расстояние между слоями имеет бездефектный графит. С введением вакансий, но без добавления атомов азота межслоевое расстояние увеличивается с 3,27 до 3,40 Å. С введением атомов азота происходит еще большее увеличение межслоевого расстояния. Из данных рис. 4.28 (а и б) можно сделать вывод о том, что для моделей с массовой долей пека 100 – 60 % значение межслоевого расстояния меняется немонотонным образом. Для образца с массовой долей пека 50 % и максимальной концентрацией азота межслоевое расстояние является самым большим и составляет 3,72 Å. Минимальное межслоевое расстояние соответствует модели с массовой долей пека 80% и составляет 3,45 Å. Минимальная толщина 4.28 (в и г) слоя соответствует модели бездефектного листа и составляет 3,06 Å. С введением дефектов средняя толщина слоя увеличивается до 7,76 Å. Влияние концентрации азота на толщину слоя не выявлено. Минимальная толщина слоя соответствует образцу с массовой долей пека 80 % и составляет 5,71 Å, а максимальная толщина слоя – образцу с 50 % пека и составляет 8,46 Å. Таким образом, во всех моделях кривизна отдельного слоя приблизительно одинакова, однако введение атомов азота приводит к росту отталкивания слоев друг от друга.

Интересным результатом расчетов явилось разрушение части группировок «окисленного» азота, представленного оксидом пиридина типа  $>N=O$ , постулированным таким образом по данным РФЭС спектроскопии. В образце с 50 % пека вместо такой группировки при расчете для температуры около 0К образовалась отдельная молекула  $N=O$ . Это подчеркивает то, что в условиях синтеза образцов при 500 °С группировки типа  $>N=O$  маловероятны и, возможно, данные РФЭС интерпретированы не верно.

Модель, соответствующая образцу с 80 % пека, имеет минимальное межслоевое расстояние и минимальную толщину слоя. Можно отметить, что этот

же образец в составе пастового электрода двойнослойного электролитического конденсатора способен накапливать максимальный заряд по сравнению с любыми другими [199].

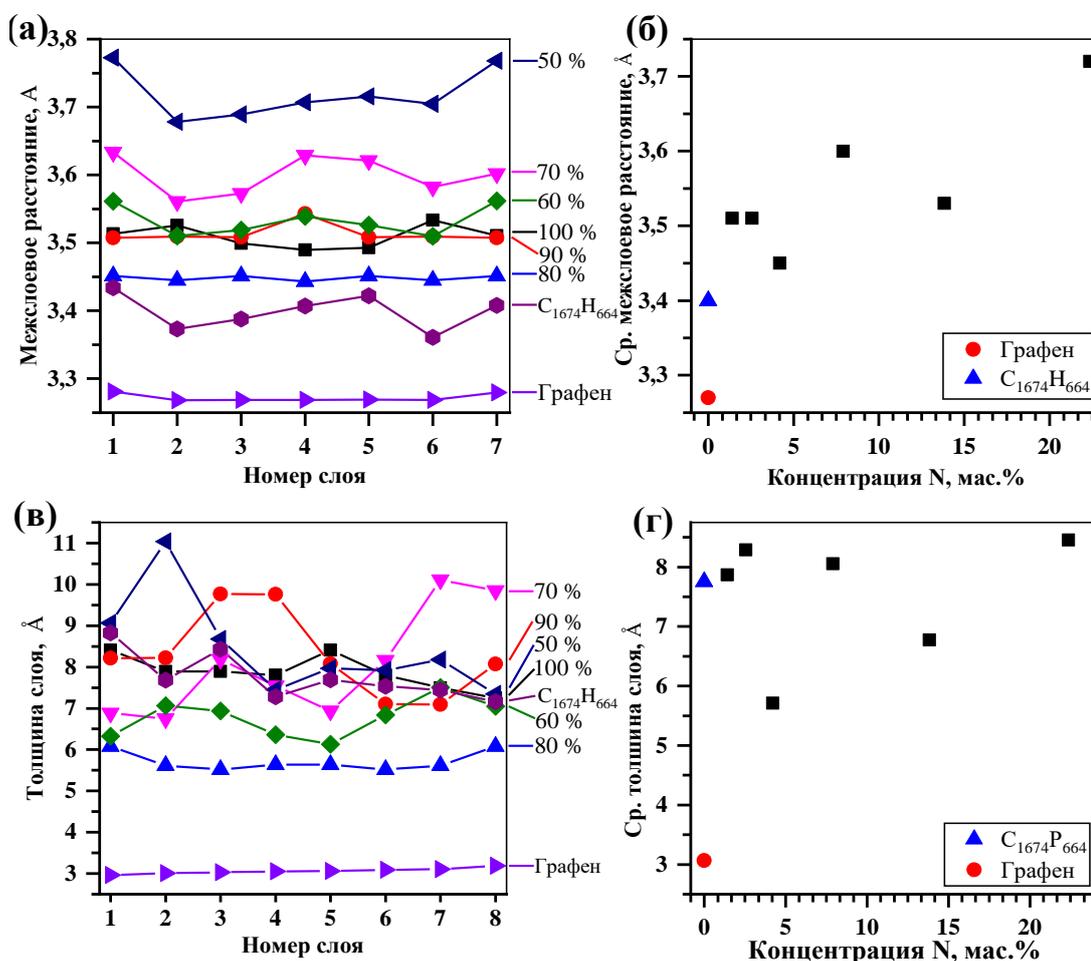


Рис.4.28 Зависимость изменения величины межслоевого расстояния от номера слоя в пакете (а), зависимость среднего межслоевого расстояния от концентрации азота (б), изменение толщины слоя от его номера в пакете (в), зависимость среднего значения толщины слоя от концентрации азота (г)

1. По результатам моделирования можно сделать следующие выводы:
2. Все рассмотренные модели являются стабильными при расчете. Полученные в расчете данные по межслоевому расстоянию и искажению формы слоев хорошо объясняют результаты РФА, что подтверждает адекватность модели.
3. Величина межслоевых расстояний и толщины слоя не имеет прямой корреляции с концентрацией атомов азота. Искривление слоев является в первую очередь следствием наличия большого количества вакансий, а не высокой

концентрации азота. Стоит отметить, что возникновение дефектов типа вакансия связано с примесью атомов водорода и кислорода, а также пиридино-, пирролоподобных и «окисленных» атомов азота. Графитоподобный атом азота не вносит вакансий.

4. Модель, соответствующая образцу с массовой долей 50 % пека, имеет «сшивки» между слоями в форме ковалентных связей C–O–C, C–N–C и C–C. В моделях с большим содержанием пека таких «сшивок» не возникает. Однако стоит отметить, что наличие сшивок не приводит к уменьшению межслоевого расстояния. Вероятнее всего образование «сшивок» возникает в местах, где искривленные фрагменты соседних слоев имеют минимальное расстояние.

5. Минимальное расстояние между слоями, а также минимальную толщину слоев имеет модель с массовой долей пека 80%. Выпадение из общей последовательности этого образца следует отнести к случайным отклонениям, вызванным произвольным выбором узлов сетки, в которых атомы углерода были заменены на атомы азота или где были введены прочие атомы и дефекты. Возможно, увеличение на порядок размера слоя приведет к снижению разброса результатов.

6. Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что число вакансий в структуре графитоподобных слоев слабо зависит от состава, а на рост проводимости и снижение энергии активации электропроводности исследуемых материалов, вероятно, решающее влияние оказывает рост содержания графитоподобных атомов азота, вносящих дополнительные носители в зону проводимости. Для расчёта физических свойств полученных материалов требуются более детальные квантовохимические подходы, отправной точкой для которых могут стать предложенные структурные модели.

## **ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ПЛОТНОСТЬ, УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-АЗОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **5.1 Плотность образцов**

Для измерения плотности было выбрано две серии образцов на основе нефтяного (НФП) и высокотемпературного (ВТП) пека после термической обработки 500 °С. Для контроля воспроизводимости полученных результатов плотность каждого образца определялась дважды. При первом измерении для определения объема пикнометра применяли дистиллированную воду, при втором – толуол. Также несколько образцов серии ВТП измеряли при помощи гелиевого пикнометра Micromeritics AccuPyc II 1340. Навеску массой 200 мг образца предварительно перемололи в агатовой ступе и помещали в калиброванную камеру пикнометра объемом 1 мл, которая заполняется гелием.

Изменение пикнометрической плотности в зависимости от массовой доли пека носит сложный характер (рис. 5.1). Значения плотности, полученные при использовании воды и толуола для определения объема пикнометра, имеют хорошую сходимость. Отклонения значений поредения плотности с использованием воды и толуола обусловлены влиянием случайной ошибки. Значения плотности, полученные при помощи гелиевого пикнометра несколько выше, но при этом сохраняется общий ход зависимости. Завышенные значения плотности можно объяснить тем, что молекула гелия намного меньше молекулы толуола и способна проникать в более мелкие поры. Образцы с массовой долей пека 10-40 % содержат в своем составе 2 фазы: g-CN и углерод-азотный материал, что объясняет линейную зависимость изменения плотности от массовой доли пека. Плотности двух фаз в данном случае складываются аддитивно. Образцы с массовой долей пека 50-100 % являются гомогенными углерод-азотными материалами их зависимость плотности от массовой доли пека не является линейной. Измеренная плотность образца, приготовленного из чистого пека,

составляет  $1,49 \text{ г/см}^3$ , что согласуется с литературными данными ( $1,48- 1,52 \text{ г/см}^3$ ) [200].

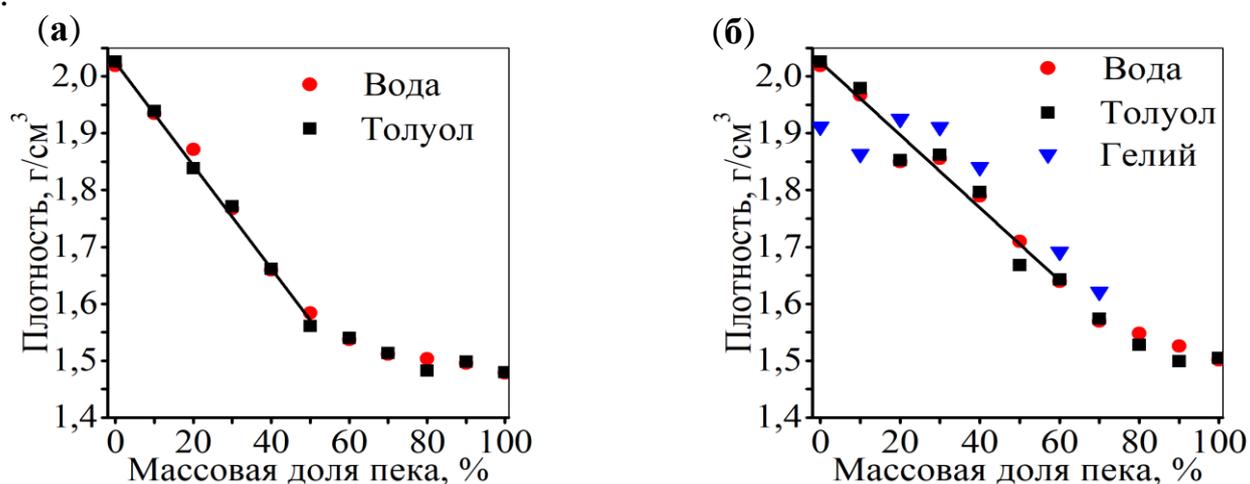


Рис. 5.1 Зависимость изменения пикнометрической плотности в зависимости от массовой доли пека НФП (а), ВТП (б).

Измеренная плотность образца, приготовленного из чистого меламина, составляет  $2,03 \text{ г/см}^3$ , что равно плотности мелона ( $2,08 \text{ г/см}^3$ ) [147]. Теоретическая плотность графитоподобного нитрида углерода  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  составляет  $2,22 \text{ г/см}^3$  [201]. Низкая плотность, а также высокое содержание водорода в полученных образцах позволяет сделать вывод о том, что продуктом синтеза является мелон.

## 5.2 Концентрационные зависимости электрического сопротивления

Для всех исследуемых образцов удельное электрическое сопротивление в зависимости от нагрузки измерялось схожим образом. Экспериментальные кривые зависимости удельного электрического сопротивления можно с высокой степенью достоверности аппроксимировать экспоненциальной кривой. По этой причине удобно представить данные зависимости в полулогарифмических координатах (рис. 5.2 (а)). На изменение величины экспоненциального коэффициента может влиять множество параметров, таких как: пластичность, предел текучести, предел прочности, модуль упругости, гранулометрический состав, форма, анизотропия частиц порошка, что в свою очередь может влиять на контактное электрическое сопротивление между частицами порошка. Однако для образцов в пределах одной серии этими факторами можно пренебречь.

Для сравнения образцов, приготовленных из различных видов пека, проведены измерения удельного сопротивления при одинаковом усилии прессования ( $P=796,2$  МПа). Для того, чтобы обеспечить одинаковые геометрические размеры образца во время измерения, в измерительную ячейку засыпали равные навески исследуемых образцов. После измерения все значения нормировались на толщину таблетки, измеренную после снятия нагрузки. Оценочная пористость полученных таблеток, полученная по результатам геометрических измерений, составляла 20-30 %.

Для всех четырех серий образцов, приготовленных при температуре  $500$  °С, наблюдается минимальное удельное сопротивление для образцов с массовой долей пека 50 % (рис. 5.2 (б), что соответствует максимальной концентрации атомов азота в однофазных образцах. Электросопротивление образцов с содержанием атомов азота 18–22 масс. %, приготовленных с использованием среднетемпературного каменноугольного пека, высокотемпературного каменноугольного пека, нефтяного пека и сланцевого пека, составляет 1,4, 2,9, 1,3 и 67 Ом\*м соответственно. Эти значения в 100–1000 раз ниже удельного сопротивления, соответствующего образцу, полученному из чистого пека, а именно 520, 430, 1300 и 6700 Ом\*м соответственно.

Удельное электрическое сопротивление образцов после термической обработки  $950$  °С практически не изменяется в зависимости от массовой доли пека за счет того, что при термической обработке происходит уменьшение концентрации азота. Удельное сопротивление всех образцов после обработки  $950$  °С варьируется в пределах 0,07–1,1 Ом\*м. Потеря атомов азота при термолизе является типичным процессом для подобных материалов [95, 105, 108, 110, 114]. Из литературных данных известно [202], что удельное электрическое сопротивление для g-CN составляет  $10^{11}$  Ом\*м, что близко к экспериментально полученному значению  $1,3 \times 10^{10}$  Ом\*м.

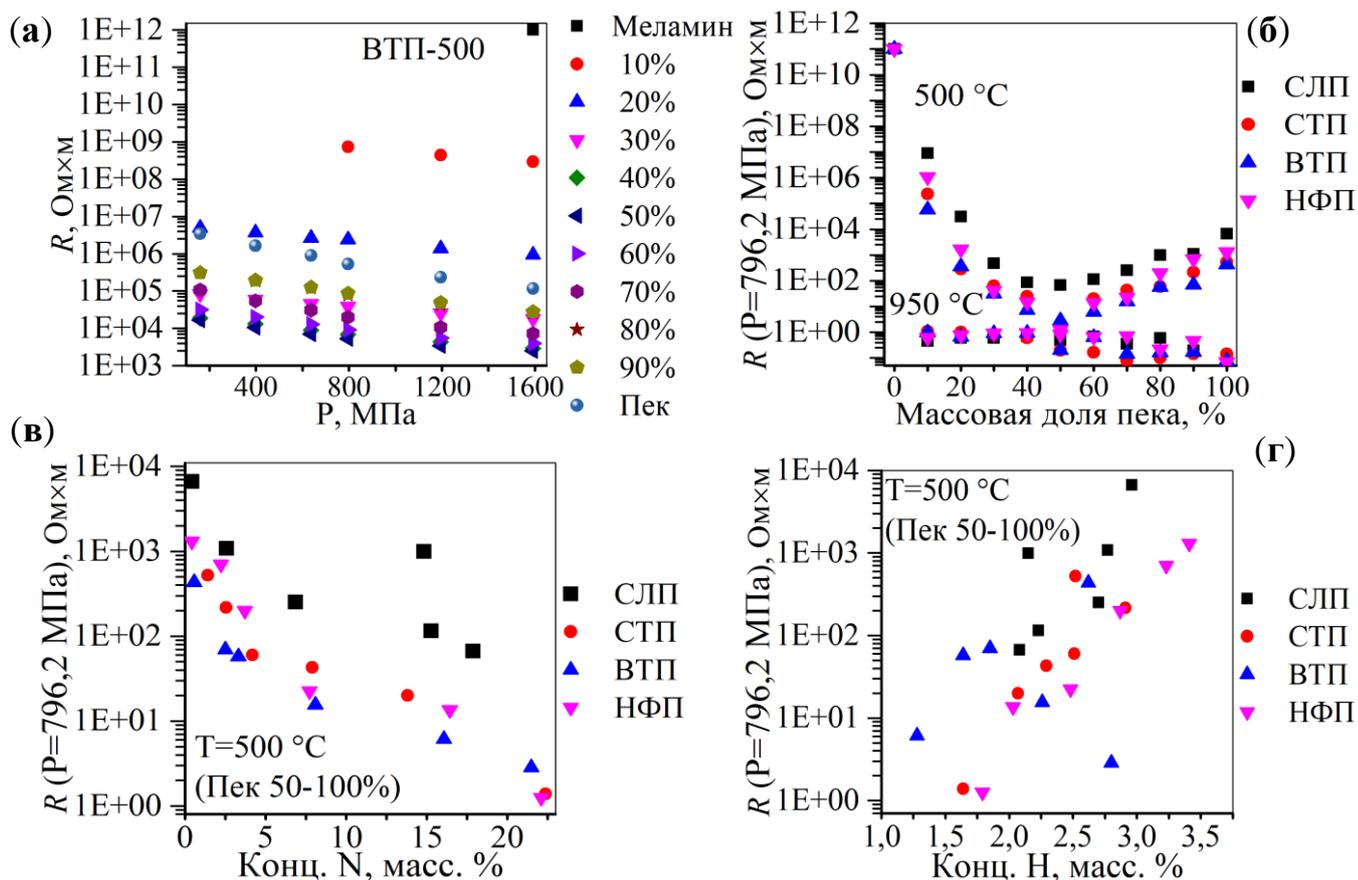


Рис. 5.2. Зависимость изменения удельного электрического сопротивления от усилия прессования для серии ВТП-500 (а), электрическое сопротивление образцов после обработки при 500 °С (верхняя группа) и 950 °С (нижняя группа) (усилие при измерении 796,2 МПа) (б), зависимость изменения удельного сопротивления от концентрации азота (в) и водорода (г) для однофазных образцов (усилие прессования 796,2 МПа)

Из рис. 5.2 (а, б) видно, что удельное электрическое сопротивление для образцов, приготовленных из различных видов пека, уменьшается с увеличением концентрации атомов азота и увеличивается с увеличением концентрации атомов водорода. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что при значительной концентрации атомов водорода, концентрация которых так же, как и концентрация атомов N, изменяется в зависимости от массовой доли пека, причиной снижения электрического сопротивления является именно увеличение атомов азота. Концентрация кислорода слабо изменяется от массовой доли пека и имеет практически постоянное значение для всех образцов, изменяясь случайным образом, что позволяет сделать вывод о том, что атомы кислорода так

же, как и водорода, не являются ключевыми в механизме изменения удельного электрического сопротивления исследуемых образцов.

Атомы азота, находящиеся в различном окружении будут по-разному влиять на величину удельного электрического сопротивления. Атомы в конфигурации графитоподобного-N увеличивают проводимость n-типа, сохраняя высокую подвижность носителей заряда из-за отсутствия образования дефектов решетки типа вакансии. Атомы в конфигурации пиридин-N и пиррол-N вносят вклад в электропроводность, как слабые р-легирующие добавки [99, 113, 203], при этом возникают дефекты упаковки атомов типа вакансии, что должно также влиять на изменение электропроводности.

### **5.3 Температурные зависимости электрического сопротивления**

Для исследования температурных зависимостей электрического сопротивления были выбраны однофазные образцы после термической обработки 500 °С. Характер изменения сопротивления для всех исследуемых образцов одинаков. При увеличении температуры сопротивление образцов уменьшается (рис. 5.3 (а)). На рис. 5.3 (б) представлены зависимости изменения сопротивления от концентрации азота при различных температурах измерения. Из представленной зависимости следует, что с увеличением концентрации азота величина удельного электрического сопротивления уменьшается, что хорошо согласуется с данными, полученными при изучении концентрационных зависимостей с использованием измерительной ячейки другого типа (п. 5.2). При увеличении температуры измерения общий ход концентрационной зависимости сохраняется, но абсолютное значение удельного сопротивления для каждой температурной точки уменьшается. Стоит отметить, что для некоторых образцов не удалось провести измерения температурных зависимостей сопротивления, так как их сопротивление превысило верхний диапазон измерения омметра даже при температуре 300 °С. Для расчета энергии активации электропроводности удобно представить температурные зависимости электросопротивления в

полулогарифмических координатах  $\ln(\sigma)$  от  $1/T$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность См/м,  $T$  – абсолютная температура °К (рис. 5.4 (в)).

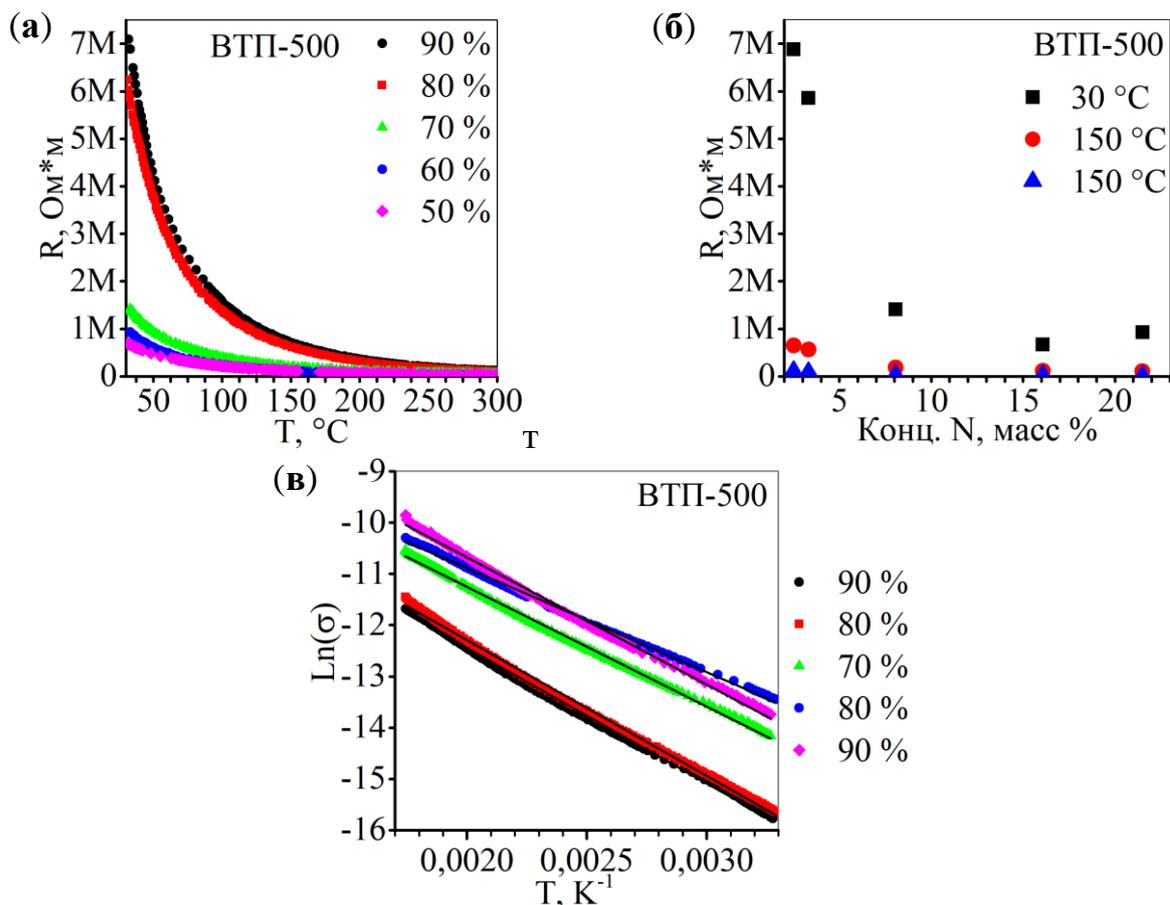


Рис. 5.3 Температурные зависимости удельного электрического сопротивления для серии ВТП-500 (а), зависимость удельного электрического сопротивления в зависимости от концентрации азота при различных температурах измерения (б), температурная зависимость электропроводности в полулогарифмических координатах (в)

Для расчета величины энергии активации производилась аппроксимация полученных экспериментальных данных уравнением прямой. Подгонка экспериментальных данных производилась при помощи метода наименьших квадратов. Рассчитанные значения величины энергии активации электропроводности в зависимости от массовой доли пека и концентрации азота представлены на рис. 5.4. Характер изменения энергии активации электропроводности от концентрации азота схож для всех исследуемых образцов. Установлено, что с увеличением концентрации азота энергия активации уменьшается.

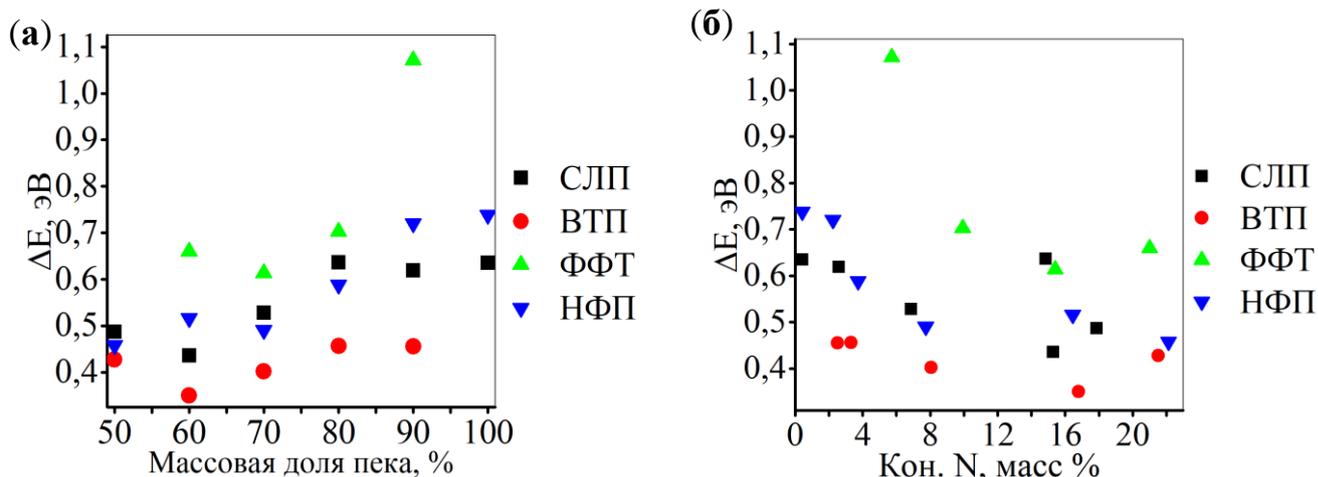


Рис. 5.4 Зависимости изменения энергии активации электропроводности от: массовой доли пека (а), концентрации азота (б)

Уменьшение величины энергии активации согласуется с данными концентрационных зависимостей электрического сопротивления. Одной из причин снижения электрического сопротивления образцов с увеличением концентрации азота является уменьшение ширины запрещенной зоны исследуемых материалов. Немонотонный характер изменения энергии активации электропроводности от концентрации азота, вероятнее всего, связан с большим числом влияющих факторов, обусловленных тем, что объектом исследования является порошок, в котором значительный вклад в измеряемую характеристику вносит плотность, размер зерен, текстура, контактные явления на границе зерен. Вторым фактором, влияющим на изменение электропроводности, является увеличение количества носителей заряда за счет допирования атомами азота.

#### 5.4 Электрохимические исследования

Для изучения электрохимических свойств была выбрана серия образцов, приготовленная из среднетемпературного после обработки при 500 °С, как имеющая более высокую электропроводность и высокое содержание азота. На рис.5.5 (а) представлена кривая ЦВА. Экспериментально полученные кривые ЦВА значительно отличаются от ожидаемых кривых ЦВА идеального двойнослойного конденсатора. Вероятно, для исследуемых образцов характерно протекание нескольких нефаарадеевских процессов. Псевдоемкость вносит значительный вклад в измеряемую емкость исследуемых конденсаторов. На Рис.

5.5 (б) представлены хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда. Емкость исследуемых прототипов ДСК определялась двумя независимыми способами: вычисленная по данным хроноамперограммы (Хрон.), или при помощи настольного измерителя емкости XDM 2014 (Мульт). На рис. 5.5 (в) представлена зависимость изменения емкости от массовой доли пека.

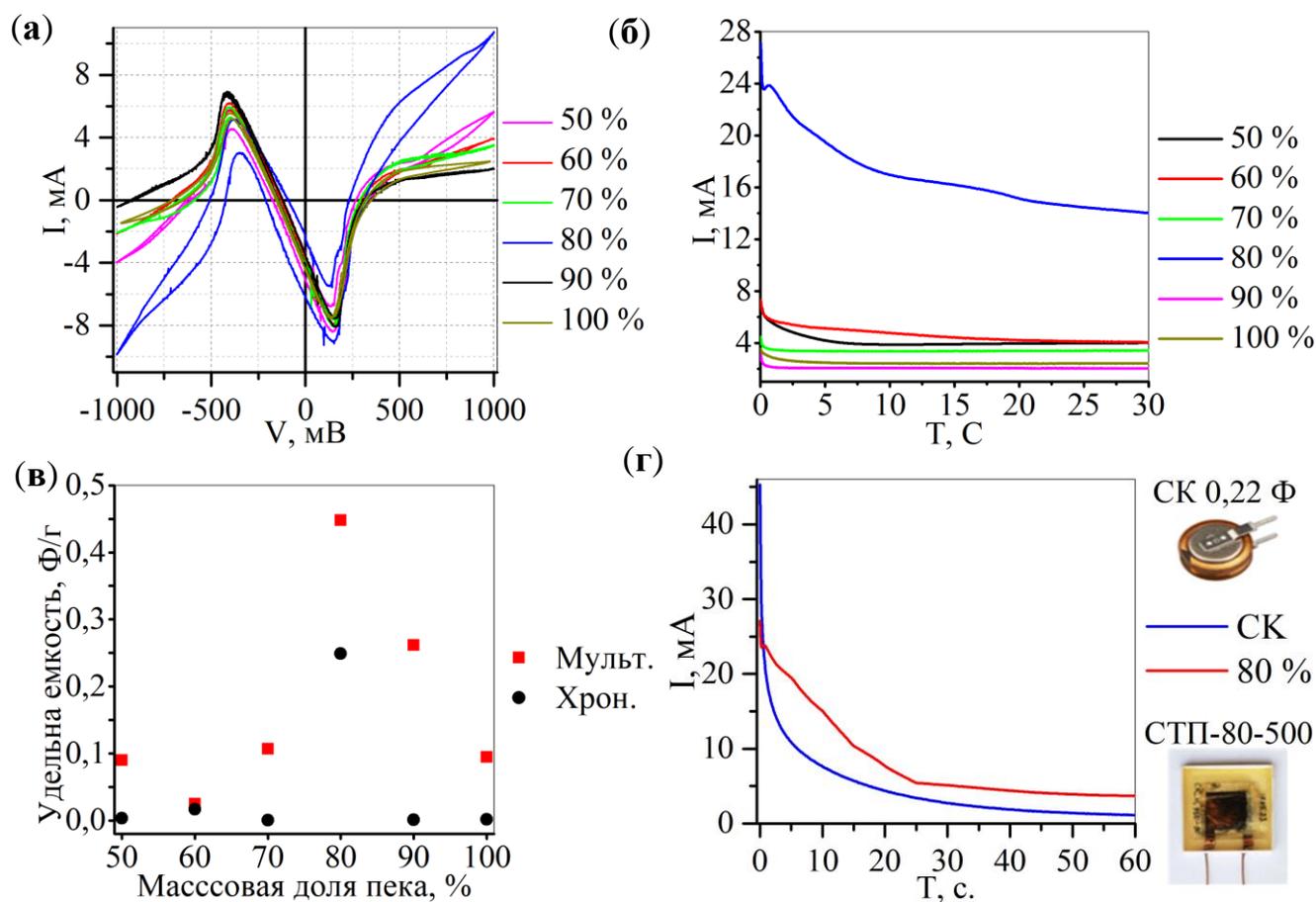


Рис. 5.5 Кривая ЦВА (а), хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда (б), зависимость емкости от содержания пека (в), хроноамперограммы потенциостатического заряда импортного ионистора и двойнослойного конденсатора на основе углеродазотного материала с массовой долей пека 80% (г).

Образец с массовой долей пека 80 % имеет наибольшую емкость из всех составов, что подтверждается двумя независимыми методами (Рис. 5.5в). В таблице 5.1 приведены значения удельной емкости исследуемых образцов.

Таблица 5.1 Значение емкости исследуемых образцов определенная различными методами

| № п/п | Массовая доля пека, % | Масса нанесенной пасты, г | Удельная емкость полученная путем обработки хроноамперограммы, Ф/г | Удельная емкость определенная при помощи мультиметра XDM2041, Ф/г |
|-------|-----------------------|---------------------------|--|---|
| 1     | 50                    | 0,3091                    | 0,011  | 0,291   |
| 2     | 60                    | 0,2982                    | 0,056  | 0,084   |
| 3     | 70                    | 0,3                       | 0,002  | 0,357   |
| 4     | 80                    | 0,3001                    | 0,829  | 1,493   |
| 5     | 90                    | 0,3333                    | 0,003  | 0,786   |
| 6     | 100                   | 0,28                      | 0,005  | 0,339   |

Некоторая разница в результатах измерения емкости двумя методами может быть связана с режимами измерения емкости мультиметра и потенциостата. На рис. 5.5г сопоставлены хроноамперограммы для конденсатора, изготовленного из пека серии СТП с массовой долей пека 80% и выпускаемого промышленностью двойнослойного конденсатора с емкостью 0,22 Ф. Более высокая емкость соответствует образцу, приготовленному из пека. Данный результат позволяет сделать вывод, что материалы, полученные представленным способом, могут иметь большую перспективу для производства двойнослойных конденсаторов. Образец с массовой долей пека 80 %, в отличии от других образцов, имеет среднюю концентрацию азота, но при этом не содержит в своей структуре гептазиновых звеньев. По данным моделирования структуры данный образец имеет минимальные относительно других образцов межслоевые расстояния, а так же толщины слоев. При этом стоит отметить тот факт, что по данным измерения электрического сопротивления, плотности данный образец не выделяется из общей зависимости. Можно предположить, что наилучшие характеристики образца с массовой долей пека 80 % связаны с особенностью структуры, при которой графитовые слои испытывают наименее напряженное состояние.

## 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 в исходной смеси образуются однородные 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 пиридин-, графито- и пирролоподобные атомы азота, при этом пиридиноподобные группировки доминируют во всех образцах. Химический анализ позволил сделать вывод, что атомы азота находятся преимущественно не в виде аминогрупп, а водород преимущественно входит в состав C–H групп. Для образцов, полученных при 950 °С, наблюдается снижение содержания азота до 7 масс. %, что вызвано разложением углерод-азотных материалов с выделением N<sub>2</sub>. 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 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 решения этой задачи разработана и протестирована новая методика измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления порошкообразных углеродных материалов.
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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sladkov, A. M. Polyynes/ A. M. Sladkov, Y. P. Kudryavtsev// Russ. Chem. Rev. – 1963. – V. 32 (5). – P. 229.
2. Mao, H. K. Optical Transitions in Diamond at Ultrahigh Pressures / H. K. Mao, R. J Hemley // Nature. - 1991.- V. 351. -P. 721–724.
3. Utsumi, W. Light-Transparent Phase Formed by Room-Temperature Compression of Graphite / W. Utsumi, T. Yagi // Science.-1991. -V. 252.- P. 1542–1544.
4. Yagi, T. High-Pressure in Situ X-Ray-Diffraction Study of the Phase Transformation from Graphite to Hexagonal Diamond at Room Temperature/ T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, et al. // Phys. Rev. B. - 1992.- V. 46. -P. 6031–6039.
5. Miller, E. D. Quenchable Transparent Phase of Carbon / E. D. Miller, D. C. Nesting, J. V. Badding // Chem. Mater. -1997.- V. 9. -P. 18–22.
6. Patterson, J. R. X-Ray Diffraction and Nanoindentation Studies of Nanocrystalline Graphite at High Pressures / J. R. Patterson, A. Kudryavtsev, Y. K. Vohra // Appl. Phys. Lett. -2002.- V. 81.- P. 2073–2075.
7. Mao, W. L. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite / W. L. Mao, H. Mao, P. J. Eng, et al. // Science. - 2003. -V. 302. -P. 425–427.
8. Wang, Z. Quenchable Superhard Carbon Phase Synthesized by Cold Compression of Carbon Nanotubes / Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. -2004. -V. 101. -P. 13699–13702.
9. Utsumi, W. Osamu Shimomura, In Situ X-Ray Diffraction of Graphite–diamond Transformation Using Various Catalysts under High Pressures and High Temperatures / W. Utsumi, T. Okada, T. Taniguchi, et al. // J. Phys. Condens. Matter. - 2004.- V. 16. -P. S1017.
10. Ehrburger P., Herque J.J. and Donnett J.B. // Proc. 5th London Int. Carbon Graphite Conf. 1978. Vol. 3 (Publ. 1979). P. 104.

11. Belenkov, E.A. Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754–1764.
12. Belenkov, E.A. Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *New Carbon Materials*. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273–282.
13. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р. Б. Хайманн, С. Е. Евсюков// *Природа*. - 2003. - №8. -С. 66–72.
14. Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbons / J. Robertson // *Prog. Solid State Chem*. - 1991. - V.21, - P. 199–333.
15. Franklin, R.E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon / R. E. Franklin // *Acta Cryst*. - 1950. - V. 3. P. - 107–121.
16. Franklin, R.E. The structure of graphitic carbons / R.E. Franklin // *Acta Cryst*. – 1951. – V. 4. – P. 253–261.
17. Maire, J. Graphitization of soft carbon / J. Maire, J. Mering // *Chem. Phys. Carbon* (New York: Dekker). –1970. - V. 6. - P. 125–190.
18. Lachter, J. Interstitials in graphite and disordered carbons / J. Lachter, R.H. Bragg // *Phys. Rev*. - 1986. – V. 33. - P. 8903.
19. Franklin, R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons / R. E. Franklin // *Proc. Roy. Soc. Lond*. – 1951. - V. 209. – P. 196–218.
20. Yamada, S. Some physical properties of glassy carbon / S. Yamada, H. Sato // *Nature*. - 1962. - V. 193. – P. 261–262
21. Heidenreich, R. D. A test object and criteria for high resolution electron microscopy / R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban// *J. Appl. Cryst*. – 1968. – V. 1. – P. 1–19
22. Lafdi, K. Tem studies of coal tars: crude tar and its insoluble fractions / K. Lafdi, S. Bonnamy, A. Oberlin // *Carbon*. - 1990.- V. 28 - P. 57–63.
23. McNaught, A. D. «Glass-like carbon» / A. D McNaught, A. Wilkinson, S. J. Chalk; compendium of chemical terminology (the "Gold Book") (report) (2nd,

- online ed.). International union of pure and applied chemistry. ISBN 0-9678550-9-8 – via Oxford, UK: blackwell scientific publications.
24. Yamaguchi, T. Galvanomagnetic properties of glassy carbon / T. Yamaguchi // Carbon. -1963. – V. 1. – P. 47–50.
  25. Kamiya, K. Formation of highly oriented layers of graphite in glass-like carbon heat-treated under pressure / K. Kamiya, M. Inagaki// Carbon. - 1981.- V. 19. - P. 45–49.
  26. Jin, C.Q. The unusual morphology, structure, and magnetic property evolution of glassy carbon upon high pressure treatment / C.Q. Jin, X. Wang, Z.X. Liu et al. // Brazilian Journal of Physics. - 2003. - V. 33.- P. 723–728.
  27. Shiell, T.B. Neutron diffraction discriminates between models for the nanoarchitecture of graphene sheets in glassy carbon / T. B. Shiell, D. G. McCulloch, J. E. Bradby, et al. // J. Non-Cryst. Solids. - 2021. - V. 554. - P. 120610.
  28. Harris, P.J. Rosalind Franklin, carbon scientist. / P. J. Harris, I. Suarez-Martinez // Carbon. - 2021. - V. 171. - P. 289–293.
  29. Noda, T. The structure of glassy carbon / T. Noda, M. Inagaki, // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1964, - V. 37.- P. 1534–1538.
  30. Crawford, D. High-resolution electron microscopy of high-modulus carbon fibres / D. Crawford, D. Johnson // J. Microsc. - 1971. - V. 94. -P. 51–62.
  31. Ban, L.; Crawford, D.; Marsh, H. Lattice-resolution electron microscopy in structural studies of non-graphitizing carbons from polyvinylidene chloride (PVDC) / L. Ban, D. Crawford, H. Marsh // J. Appl. Crystallogr. - 1975. -V. 8. -P. 415–420.
  32. Jenkins, G. Structure of glassy carbon / G. Jenkins, K. Kawamura // Nature.-1971.- V. 231. - P. 175–176.
  33. Shiraishi, M. Kaitei Tansozairyo Nyumon (Introduction to Carbon Materials) / M. Shiraishi// Tanso Zair. Gakkai - 1984. - V. - P. 29–33.
  34. Barborini, E. Negatively curved spongy carbon/ E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, et al. // Appl. Phys. - Lett. - 2002.- V. 81. - P. 3359–3361.

35. Townsend, S. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon / S. Townsend, T. Lenosky, D. Muller, et al. // *Phys. Rev. Lett.* - 1992.- V. 69.- P. 921.
36. Cataldo, F. The Mathematics and Topology of Fullerenes / F. Cataldo, A. Graovac, O. Ori ;Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg. – Germany: 2011; -V. 4.
37. Harris, P. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons / P. Harris // *Philos. Mag.* - 2004, - V. 84, - P. 3159–3167.
38. Jurkiewicz, K. Modelling of glass-like carbon structure and its experimental verification by neutron and X-ray diffraction / K. Jurkiewicz, S. Duber, H. Fischer, A. Burian // *J. Appl. Crystallogr.* -2017,-V. 50. - P. 36–48.
39. Acharya, M. Simulation of nanoporous carbons: A chemically constrained structure / M. Acharya, M. S. Strano, J. P. Mathews, et al. // *Philos. Mag. B.*- 1999. - V. 79. - P. 1499–1518.
40. Shiell, T. B. Graphitization of glassy carbon after compression at room temperature / T. B. Shiell, D. G. McCulloch, D. R. McKenzie, et al. // *Phys. Rev. Lett.* -2018, - V. 120. - P. 215701.
41. Benedek, G. The structure of negatively curved spongy carbon / G. Benedek, H. Vahedi-Tafreshi, E. Barborini, et al. // *Diam. Relat. Mater.* -2003.- V. 12.- P. 768–773.
42. Benedek, G. The topological background of schwarzite physics / G. Benedek, M. Bernasconi, E. Cinquanta, et al. ; In *The Mathematics and Topology of Fullerenes*; Springer: Berlin : Heidelberg, Germany, 2011. - P. 217–247.
43. Kuc, A. Hexagon-preserving carbon foams: Properties of hypothetical carbon allotropes / A. Kuc, G. Seifert // *Phys. Rev. B.* -2006, - V. 74, - P. 214104.
44. Melinon, P. Vitreous Carbon, Geometry and Topology: A Hollistic Approach/ P. Melinon // *Nanomaterials*, - 2021. - V. 11. - P. 1694.
45. Bernal, J.D. The structure of graphite / J. D. Bernal // *Proc. Roy. Soc. London A.* -1924. -V. 106.- N. 740.- P. 749–773.
46. Lipson, H. The structure of graphite / H. Lipson, A. R. Stokes // *Proc. Roy. Soc. LondonA.* -1942. -V. 181.-P. 101–105.

47. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов ; – Челябинск: Изд-во Metallур-гия, 1990. – 336 с.
48. Сеницына, О.В. Зондовая микроскопия поверхности графита с атомным разрешением / О. В. Сеницына, И. В. Яминский // Успехи химии. -2006.- Т. 75. -№ 1.- С. 27–35.
49. Чалых, Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Е. Ф. Чалых ; - М.: Metallургия, - 1972.-432 с.
50. Дигонский В.В. Наиболее характерные свойства пирографита и других кристаллоориентированных материалов и возможности метода химического газофазного осаждения веществ. Л.: Тр. ГИПХ, 1972. No 19.
51. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства: учебное пособие/ Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов, –М.: Изд-во «Metallургия». –1982 г. – 359 с.
52. Янко, Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э. А. Янко. – М.: Руда и металлы, 2001. – 671 с.
53. Сидоров, О.Ф. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков / О.Ф. Сидоров, А.Н. Селезнёв // Российский химический журнал. - 2006. - № 1. -С. 16–24.
54. Бейлина, Н.Ю. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / Н.Ю. Бейлина, Г.С. Догадин, А.В. Насибулин, А.В. Петров. // Химия и химическая технология. - 2014. - Т.57. - № 5. - С. 25-28.
55. Костиков, В.И. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий / В.И. Костиков, В.М. Самойлов, Н.Ю. Бейлина, Б.Г. Остронов // Рос. хим. ж. - 2004. -Т.48.- №5. -С. 64-75.
56. Rabah, M. Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces / M. Rabah, E. M. M. Ewais // Ceramics International. - 2009. -V. 35. -P. 813–819.

57. Абрамов, О.Н. Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья / О.Н. Абрамов, Т.Л. Апухтина, Д.В. Сидоров, В.А. Храмкова // Химическая технология неорганических и органических веществ. - 2015. -Т. 58. - №5. -С. 86-89.
58. McHenry, E. R. Coal-Tar/Petro Industrial Pitches / E. R. McHenry // Light Metals. - 1997. -Р. 543–548.
59. Machado, M. L. Evaluation of the Relationship between PAH Content and Mutagenic Activity of Fumes from Roofing and Paving Asphalts and Coal Tar Pitch / M. L. Machado, P. W. Beatty, J. C. Fetzer, et al. // Fundamental and Applied Toxicology. - 1993. -V. 21. -Р. 492–499.
60. Угапьев, А.А. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения / А.А. Угапьев, О.И. Дошлов // Вестник ИрГТУ. - 2013. - № 6. - С. 151–156.
61. Красникова, О.В. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелой смолы термолиза: автореф. дис. канд. техн. наук / О. В. Красникова. – Уфа: ИОС им И.Я. Постовского, 2013. – 20 с.
62. Запылкина, В.В. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава / В.В. Запылкина, Б.С. Жирнов. – Уфа: ИНХП РБ, 2012. – 9 с.
63. Виргильев, Ю.С. Изменение размеров стурлоуглерода под действием нейтронного облучения / Ю.С. Виргильев, Е.И. Куроленкин, Т.К. Пекальн // В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», №14. — Москва: Металлургия», 1978. — 268 с.
64. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; - пер. с нем. Т.Ю. Сергеева – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
65. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications / H.O. Pierson. - USA: Noyes Publications, 1993. - 417 p. (ISBN: 0-8155-1339-9).

66. Schwarzer, A. Tri-s-triazines (s-heptazines) -From a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials / A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke // *Coordination Chemistry Reviews*.- 2013. - V. 257. P. 2032–2062.
67. Kroke, E. Novel group 14 nitrides / E. Kroke, M. Schwarz // *Coordination Chemistry Reviews*.- 2004. - V. 248. -P. 493–532.
68. Malkow, T. Critical observations in the research of carbon nitride / T. Malkow // *Materials Science and Engineering: A*.- 2000.-V.292. - P. 112–124.
69. Elisabeta, H. B. High-pressure chemistry of nitride-based materials / H. B. Elisabeta, R. Riedel, A. Zerr, et al. // *Chemical Society Reviews*.-2006.- V. 35. - P. 987–1014.
70. Miller T. S. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials / T. S. Miller, A. B. Jorge, T. M. Suter et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*.- 2017. - V. 19. - P. 15613–15638.
71. Yu, Y. X. Can all nitrogen-doped defects improve the performance of graphene anode materials for lithium-ion batteries? / Y. X. Yu // *Physical Chemistry Chemical Physics*.- 2013. - V. 15.-P. 16819–16827.
72. Mansor, N. Graphitic carbon nitride supported catalysts for polymer electrolyte fuel cells / N. Mansor, A. B. Jorge, F. Cora, et al. // *J. Phys. Chem*.- 2014.- V. 118. - P. 6831–6838.
73. Roy, N. Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Based Pt–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Enhanced Hydrogen Evolution / N. Roy, K. T. Leung, D. Pradhan // *Journal of Physical Chemistry C*. -2015.- V. 119. - P. 19117–19125.
74. Pylypenko, S. Nitrogen: unraveling the secret to stable carbon-supported Pt-alloy electrocatalysts / S. Pylypenko, A. Borisevich, K. L. More, et al.// *Energy & Environmental Science*.- 2013.-V. 6. - P. 2957–2964.
75. Zhou, Y. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports / Y. Zhou, K. Neyerlin, T. S. Olson, et al. // *Energy & Environmental Science*. - 2010. - V. 3. - P. 1437–1446.

76. Noto, V. Di. Origins, Developments, and Perspectives of Carbon Nitride-Based Electrocatalysts for Application in Low-Temperature FCs / V. Di Noto, E. Negro, K. Vezzu, et al. // *Electrochem. Soc. Interface.* - 2015. -V. 24. - P. 59–64.
77. Wang, H. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications / H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang // *ACS Catalysis.* -2012.-V. 2. - P. 787–794.
78. Deng, Y. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors / Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji // *Journal of Materials Chemistry A.* - 2016. -V. 4. -P. 1144-1173.
79. Lin, M.S. Thermal degradation study of phenolphthalein polycarbonate / M.S. Lin, B.J. Bulkin, E.M. Peace // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.* - 1981. - V. 19. P. 2773–2797.
80. Fanchini, G. Role of lone-pair interactions and local disorder in determining the interdependency of optical constants of (formula presented) thin films / G. Fanchini, A. Tagliaferro, N. M. J. Conway, C. Godet // *Physical Review B.*- 2002.-V. 66.-P. 195415.
81. Wang, X. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light / X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, et al. // *Nature Materials.* - 2009. -V. 8.-P. 76–80.
82. Liu, A. Prediction of new low compressibility solids / A. Y. Liu, M. L. Cohen // *Science.*- 1989. - V. 245.- P. 841–842.
83. Corkill, J. L. Calculated quasiparticle band gap of 2-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ J. L. Corkill, M. L. Cohen // *Physical Review B.*- 1993.-V. 48. - P. 17622–17624.
84. Liu, A. Y. Stability of carbon nitride solids / A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch // *Physical Review B.*- 1994. V. 50. P. 10362
85. Teter, D. M. Low-compressibility carbon nitrides / D. M. Teter, R. J Hemley // *Science.*- 1996.-V. 271. - P. 53–55.
86. Xu, Y. Band gap of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the GW approximation / Y. Xu, S. P. Gao // *International Journal of Hydrogen Energy.*- 2012.-V. 37. - P. 11072–11080.

87. Alves, I. On a new model of the graphitic form of  $C_3N_4$ / I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill // *Solid State Communications*.- 1999. V. -109. -P. 697–701.
88. Komatsu, T. Prototype carbon nitrides similar to the symmetric triangular form of melon / T. Komatsu // *J. Mater. Chem*.- 2001. V. 11. P. 802–803.
89. Kroke, E. Tri-s s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic  $C_3N_4$  structures / E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, et al. // *New J. Chem*.- 2002. - V. 26. - P. 508–512.
90. Wang, X. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis / X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti // *ACS Catalysis*. - 2012.- V. 2. - P. 1596–1606.
91. Patnaik, S. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g- $C_3N_4$  towards photocatalytic hydrogen production / S. Patnaik, S. Martha, K. M. Parida // *RSC Advances*. -2016. - V. 6. - P. 46929-46951.
92. Cuomo, J. J. Reactive sputtering of carbon and carbide targets in nitrogen // *J Vac Sci Technol*. 1979. № 2 (16). C. 299–302
93. Brotherton, T. K. The Synthesis And Chemistry Of Cyanogen / T. K. Brotherton, J. W. Lynn // *Chemical Reviews*.- 1959.-V. 59. - P. 841–883.
94. Bircumshaw, L. L. Paracyanogen: Its Formation and Properties. Part I / L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H Whiffen // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. - 1954. - P. 931–935.
95. He, Y. Heteroatom-doped carbon nanostructures derived from conjugated polymers for energy applications / Y. He, X. Han, Y. Du, et al. // *Polymers*. -2016. - V. 8. - P. 366.
96. Deng, Y. Review on recent advances in nitrogen doped carbons: preparations and applications in supercapacitors / Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji // *J. Mater. Chem. A*. -2016. V. 4. P. 1144–1173.
97. Derradji, N.E. Nitrogen effect on the electrical properties of  $CN_x$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering / N. E. Derradji, M. L. Mahdjoubi, H. Belkhir, et al. // *Thin Solid Films*. -2005. V. 482. P. 258–263.

98. Zhang Z. J. Growth and properties of carbon nitride thin films / Z. J. Zhang, P. Yang, C. M. Lieber // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. - 1995. - V. 388. - P. 271–280.
99. Usachov, D. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties / D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, et al. // Nano Lett. - 2011. - V. 11. - P. 5401–5407.
100. Li, B. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor / B. Li, F. Dai, Q. Xiao, et al. // Energy Environ. Sci.-2016. - V. - 9. - P. 102–106.
101. Le, H.N.T., Synthesis and characterization of nitrogen-doped activated carbon by using melamine / H. N. T. Le, H. K. Jeong // New Phys. Sae Mulli. - 2015. - V. 65. - P. 86–89.
102. Lee, K. H. Nitrogen-doped graphene nanosheets from bulk graphite using microwave irradiation / K. H. Lee, J. Oh, J. G. Son, et al. //, ACS Appl. Mater. Interfaces.- 2014. -V. 6. - P. 6361–6368.
103. Feng, L. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene by active sites implantation / L. Feng, L. Yang, Z. Huang, et al. // Nat. Sci. Rep.-2013. - V. 3. -P. 1–8.
104. Kim, J. Synthesis of mesoporous carbons with controllable N- content and their supercapacitor properties / J. Kim, M. Choi, R. Ryoo // Bull. Kor. Chem. Soc. - 2008. - V. 29. - P. 413–416.
105. Lee, M.-S. Effects of microporosity and surface chemistry on separation performances of N-containing pitch-based activated carbons for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixture / M.-S. Lee, M. Park, H. Y. Kim, S.-J. Park // Nat. Sci. Rep.-2016. - V. 6. - P.1–11.
106. Kondo, T. Atomic scale characterization of nitrogen-doped graphite: effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms / T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, et al. //, Phys. Rev. B. - 2012. - V. 86. - P. 035436.
107. Wei, X. Hierarchically structured nitrogen doped carbon for advanced supercapacitor electrode materials / X. Wei, H. Gou, Z. Mo, et al. // Ionics. - 2016. - V. 22. -P. 1197–1207.

108. Einert, M. Nitrogen-Doped Carbon Electrodes: Influence of Microstructure and Nitrogen Configuration on the Electrical Conductivity of Carbonized Polyacrylonitrile and Poly(ionic liquid) Blends / M. Einert, C. Wessel, F. Badaczewski, et al. // Chem. Phys.-2015. - V. 216. - P.1930–1944.
109. Gorgulho, H. F. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels / H.F. Gorgulho, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo // Carbon. - 2009.- V. 47. - P. 2032–2039.
110. Wu, Y. Carbon anode materials based on melamine resin / Y. Wu, S. Fang, Y. Jiang // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 2223–2227.
111. Ullah, S. Synthesis and thermal degradation studies of melamine formaldehyde resins / S. Ullah, M. A. Bustam, M. Nadeem, et al. // Sci. World J. - 2014. - V. 2014. - P. 40502.
112. Gadiou, R. Synthesis and properties of new nitrogen-doped nanostructured carbon materials obtained by templating of mesoporous silicas with aminosugars / R. Gadiou, A. Didion, R. I. Gearba, et al. //, J. Phys. Chem. Solids. - 2008. - V. 69. - P. 1808–1814.
113. Hao, L. Terephthalonitrile-derived nitrogen-rich networks for high performance supercapacitors / L. Hao, B. Luo, X. Li, et al. // Energy Environ. Sci. - 2012. - V. 5. - P. 9747–9751.
114. Xu, B. Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbon for supercapacitors / B. Xu, H. Duan, M. Chu, et al. // J. Mater. Chem. A. -2013. - V. 1. - P. 4565–4570.
115. Villalpando-Paez, F. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN<sub>x</sub> nanotubes / F. Villalpando-Paez, A. H. Romero, E. Munoz-Sandoval, et al. // Chem. Phys. - 2004. - V. 386. - P. 137–143.
116. Fujisawa, K. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment / K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, et al. // Nanoscale. - 2011. V. 3. P. 4359–4364.
117. Ismagilov, Z. R. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers / Z. R. Ismagilov, A. E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, et al. // Carbon. - 2009. - V. 47. P. 1922–1929.

118. Terrones, M. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties / M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, et al. // *Applied Physics A: Mater. Si. Process.* - 2002. - V. 74. - P. 355–361.
119. Kim, D.-P. Electronic properties of nitrogen-doped graphite flakes / D.-P. Kim, C.L. Lin, T. Mihalisin, et al. // *Chem. Mater.*- 1991. -V. 3. - P. 686–692.
120. Cao, S. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride / S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec // *Adv. Mater.*-2015. - V. 27.- P. 2150–2176.
121. Lin, M.S. Thermal degradation study of phenolphthalein polycarbonate / M. S. Lin, B. J. Bulkin, E. M. Pearce // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.* - 1981. -V. 19. - P. 2773–2797.
122. Lin, M.S. Phenolphthalein related polymers and their char formation. (Conference Paper) / M. S. Lin, E. M. Pearce // *American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, Preprints.* V. 43, -1980. P. 84–86. Presented at the ACS Natl Meet, 180th; San Francisco, CA, USA; 24-29 of August 1980
123. Li, H. Oxygen Vacancy-Mediated Photocatalysis of BiOCl: Reactivity, Selectivity, and Perspectives / H. Li, J. Li, Z. Ai // *Angewandte Chemie International Edition.*- 2018. - V.57. - P. 122–138.
124. Ma, X. Switching on the Photocatalysis of Metal–Organic Frameworks by Engineering Structural Defects / X. Ma, L. Wang, Q. Zhang, H. Jiang.// *Angewandte Chemie.* -2019. - V.31. - P. 12303–12307.
125. Bai, S. Defect engineering in photocatalytic materials / S. Bai, N. Zhang, C. Gao, Y. Xiong // *Nano Energy.*- 2018. - V. 53. - P. 296–336.
126. Ding, J. Nitrogen vacancy engineered graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based polymers for photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes / J. Ding, W. Xu, H. Wan, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental.*- 2018.-V. 221. - P. 626–634.
127. Wang, S. Atomically Sharp Crack Tips in Monolayer MoS<sub>2</sub> and Their Enhanced Toughness by Vacancy Defects / S. Wang, Z. Qin, G. S. Jung, et al. // *ACS Nano.* -2016.-V. 10. - P. 9831–9839.

128. Li, L. Porous BN with vacancy defects for selective removal of CO from H<sub>2</sub> feed gas in hydrogen fuel cells: a DFT study / L. Li, X. Yu, X. Yang, et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2016. V. 4. P. 15631–15637.
129. Li, G. Vacancies in functional materials for clean energy storage and harvesting: the perfect imperfection / G. Li, G. R. Blake, T. T. M. Palstra // *Chemical Society Reviews*. -2017. - V. 46. - P. 1693–1706.
130. Tan, J. Intrinsic defect engineering in graphitic carbon nitride for photocatalytic environmental purification: A review to fill existing knowledge gaps / J. Tan, N. Tian, Z. Li, et al. // *Chemical Engineering Journal*.- 2021. - V. 421. - P. 127729.
131. Li, S. Effective Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production under Visible Light Irradiation at g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Modulated by Carbon Vacancies / S. Li, G. Dong, R. Hailili, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2016. - V. 190. - P. 26–35.
132. Liao, J. Nitrogen defect structure and NO<sup>+</sup> intermediate promoted photocatalytic NO removal on H<sub>2</sub> treated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / J. Liao, W. Cui, J. Li, et al. // *Chemical Engineering Journal*.-2020. - V. 379. - P. 122282.
133. Liu, J. Efficient photocatalytic hydrogen evolution on N-deficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> achieved by a molten salt post-treatment approach / J. Liu, W. Fang, Z. Wei, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*.-2018. - V. 238. - P. 465–470.
134. Lin, L. Crystalline Carbon Nitride Semiconductors for Photocatalytic Water Splitting / L. Lin, Z. Yu, X. Wang // *Angewandte Chemie International Edition*.- 2019. - V. 58. - P. 6164–6175.
135. Liu, G. In Situ Bond Modulation of Graphitic Carbon Nitride to Construct p–n Homojunctions for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production / G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, et al. // *Advanced Functional Materials*.-2016. - V. 26. - P. 6822–6829.
136. Wang, Y. Increasing Solar Absorption of Atomically Thin 2D Carbon Nitride Sheets for Enhanced Visible-Light Photocatalysis / Y. Wang, P. Du, H. Pan, et al. // *Advanced Materials*. -2019.-V.31. - P. 1807540.
137. Irran, E. Synthesis, crystal structure determination from X-ray powder diffractometry and vibrational spectroscopy of the tricyanomelamine

- monohydrates  $M_3[C_6N_9] \cdot H_2O$  ( $M=K, Rb$ ) / E. Irran, B. Jürgens, W. Schnick // Solid State Sciences. -2002.-V. 4.-P. 1305–1311.
138. Xiong, J. Surface Defect Engineering in 2D Nanomaterials for Photocatalysis / J. Xiong, J. Di, J. Xia, et al. // Advanced Functional Materials.- 2018.-V. 28. - P. 1801983.
139. Lei, F. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting / F. Lei, Y. Sun, K. Liu, et al. // Journal of the American Chemical Society. -2014. - V. 136. - P. 6826–6829.
140. Gasparotto, A. F-doped  $Co_3O_4$  photocatalysts for sustainable  $H_2$  generation from water/ethanol / A. Gasparotto, D. Barreca, D. Bekermann, et al./ Journal of the American Chemical Society. -2011.-V. 133. - P. 19362–19365.
141. Wu, D. Fabrication of pit-structured ZnO nanorods and their enhanced photocatalytic performance / D. Wu, W. Wang, F. Tan // RSC Advances. -2013.-V. 3.-P. 20054–20059.
142. Fettkenhauer, C. Novel carbon nitride composites with improved visible light absorption synthesized in  $ZnCl_2$ -based salt melts / C. Fettkenhauer, J. Weber, M. Antonietti, D. Dontsova // RSC Advances.- 2014. - V. 4. - P. 40803–40811.
143. Zhang, B. Enhanced Photocatalytic Activity of Aerogel Composed of Crooked Carbon Nitride Nanolayers with Nitrogen Vacancies / B. Zhang, T. J. Zhao, H. H. Wang // ACS Applied Materials and Interfaces. -2019.-V. 11. - P. 34922–34929.
144. Waseda, Y. X-Ray Diffraction Crystallography /Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. // X-Ray Diffraction Crystallography.- 2011.
145. Thomas, A. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, et al. // Journal of Materials Chemistry.- 2008. - V. 18. P. 4893–4908.
146. Liu, J. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity / Liu J, Zhang T, Wang Z, et al. // Journal of Materials Chemistry.- 2011.-V. 21. - P. 14398–14401.
147. Tyborski, T. Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications / T. Tyborski, C. Merschjann, S.

- Orthmann, et al. // Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal. -2013. - V. 25.
148. Fina, F. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction / F. Fina, S. K. Callear, G. M. Carins, J. T. S Irvine // Chemistry of Materials. -2015. - V. 27. - P. 2612–2618.
149. Zhao, Y. X. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa / Y. X. Zhao, I. L. Spain. // Physical Review B. - 1989. V. 40. P. 993.
150. Aladekomo, J. B. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles / J. B. Aladekomo, R. H. Bragg // Carbon.- 1990. - V. 28. - P. 897–906.
151. Algara-Siller, G. Triazine-based graphitic carbon nitride: A two-dimensional semiconductor / G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, et al. // Angewandte Chemie - International Edition.- 2014.-V. 53.-P. 7450–7455.
152. Zhang, Z. High-Pressure Bulk Synthesis of Crystalline C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>·HCl: A Novel C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Graphitic Derivative / Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, et al. // Journal of the American Chemical Society.- 2001.-V. 123. - P. 7788–7796.
153. Wirnhier, E. Poly(triazine imide) with Intercalation of Lithium and Chloride Ions [(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>·LiCl]: A Crystalline 2D Carbon Nitride Network / E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, et al. // Chemistry – A European Journal. -2011. - V. 17. - P. 3213–3221.
154. Finkel'shtein, A. I. Chemical properties and molecular structure of derivatives of sym -HEPTAZINE [1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene, tri-1,3,5-triazine] / A. I. Finkel'shtein, N. V. Spiridonova // Russian Chemical Reviews. -1964. - V. 33. - P. 400–405.
155. Finkel'shtein, A. I. The molecular structure of 1,3,5-triazine and its derivatives / A. I. Finkel'shtein, E. N. Boitsov // Russian Chemical Reviews.- 1962.-V. 31.- C. 712–720.
156. Jones, W. J. The infra-red spectrum and structure of dicyandiamide / W. J. Jones, W. J. Orville-Thomas // Transactions of the Faraday Society.- 1959.-V. 55. - P. 193–202.

157. Su, F. Mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed selective oxidation of alcohols using O<sub>2</sub> and visible light / F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, et al. // *Journal of the American Chemical Society*.- 2010. - V. 132. - P. 16299–16301.
158. Veith, G. M. Electrochemical and solid-state lithiation of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / G. M. Veith, L. Baggetto, L. A. Adamczyk, et al. // *Chemistry of Materials*. -2013.-V. 25. - P. 503–508.
159. Dong, G. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. -2014.-V. 20. - P. 33–50.
160. Li, C. Z. Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots modified carbon nanotubes as a novel support material for a low Pt loading fuel cell catalyst / C. Z. Li, Z. B. Wang, X. L. Sui // *RSC Advances*. -2016. - V. 6. - P. 32290–32297.
161. Zhang, G. Overall water splitting by Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts without using sacrificial agents / G. Zhang, Z. A. Lan, L. Lin, et al. // *Chemical Science*.- 2016. - V. 7.-P. 3062–3066.
162. Duan, J. Porous C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayers@n-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution / J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao // *ACS Nano*.- 2015.-V. 9.-P. 931–940.
163. Zhang, X. Single-layered graphitic-C(3)N(4) quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus / X. Zhang, H. Wang, H. Wang, et al. // *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*.- 2014. - V. 26. - P. 4438–4443.
164. Montigaud, H. Solvothermal synthesis of the graphitic form of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as macroscopic sample / H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, et al. // *Diamond and Related Materials*. -1999.-V. 8. - P. 1707–1710.
165. Jürgens, B. Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by x-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies / B. Jürgens, E. Irran, J. Senker et al. // *Journal of the American Chemical Society*.- 2003.-V. 125. - P. 10288–10300.

166. Lotsch, B. V. Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer / B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, et al. // *Chemistry – A European Journal*.-2007.-V. 13. - P. 4969–4980.
167. Wirnhier, E. Formation and Characterization of Melam, Melam Hydrate, and a Melam–Melem Adduct / E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W.Schnick // *Chemistry – A European Journal*.- 2013.-V. 19. - P. 2041–2049.
168. Kouvetakis, J. Novel Synthetic Routes to Carbon-Nitrogen Thin Films / J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, et al. // *Chemistry of Materials*. -2002.-V. 6. - P. 811–814.
169. Jorge, A. B. H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution from water half-splitting reactions by graphitic carbon nitride materials / A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, et al. // *Journal of Physical Chemistry C*.- 2013. - V.117. - P. 7178–7185.
170. Lotsch, B. V. From Triazines to Heptazines: Novel Nonmetal Tricyanomelaminates as Precursors for Graphitic Carbon Nitride Materials / B. V. Lotsch, W. Schnick // *Chemistry of Materials*. -2006. - V. 18. - P. 1891–1900.
171. Lotsch, B. V. Thermal conversion of guanylurea dicyanamide into graphitic carbon nitride via prototype CN<sub>x</sub> precursors / B. V. Lotsch, W. Schnick // *Chemistry of Materials*.- 2005.-V. 17. - P. 3976–3982.
172. Larkin, P. J. The form of the normal modes of s-triazine: infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations / P. J. Larkin., M. P. Makowski, N. B. Colthup // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.- 1999. - V. 55. - P. 1011–1020.
173. Marchewka, M. K. Infrared and Raman Spectra of Bis(Melaminium) Sulfate Dihydrate: / M. K. Marchewka // *Journal of Chemical Research*. -2019. -№ 8.- C. 518–521.
174. Watts, J. F., Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES / J. F. Watts, J. Wolstenholme, Chichester West Sussex England ;New York: J. Wiley, -2003.- P. 165–182. SBN: 9780470847121.

175. Baer, D. R. Use and limitations of electron flood gun control of surface potential during XPS: two non-homogeneous sample types / D. R. Baer, M. H. Engelhard, D. J. Gaspar, A. S. Lea // *Surface and Interface Analysis*.- 2002.-V. 33. - P. 781–790.
176. Dementjev, A. P. X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase in carbon–nitrogen films / A. P. Dementjev, A. De Graaf, M. C. M. Van de Sanden, et al. // *Diamond and Related Materials*.- 2000.-V. 9. - P. 1904–1907.
177. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors.* / V.S. Bagotsky, A. M. Skundin, Yu. M. Volkovich; Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher.N.J.,- 2015. ISBN:9781118460238
178. Вольфкович, Ю.М., Сердюк, Т.М. Электрохимические конденсаторы / Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк // *Электрохимия*.- 2002.- Т. 38. С. 1043.
179. Han, Li-Na Nitrogen-doped carbon nets with micro/mesoporous structure as electrodes for high-performance supercapacitor / Li-Na Han, Wei Xiao, Zhu Qian-Cheng, et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. -2016. - V. 4. -P. 16698–16705.
180. Bai, X. A simple and efficient strategy for the synthesis of a chemically tailored g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material / X. Bai, S. Yan, J. Wang, et al. // *J. Mater. Chem. A*. - 2014. -V. 2. - P. 17521–17529.
181. Deng, X. Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems / X. Deng, J. Li, L. Ma, et al. // *Mater Chem Front*.- 2019.- V. 3.- P. 2221–2245.
182. Jiang, X. The impact of electrode with carbon materials on safety performance of lithium-ion batteries: A review / X. Jiang, Y. Chen, X. Meng, et al. // *Carbon*. - 2022. - V. 191. - P. 448–470.
183. Uppugalla, S. Design and synthesis of heteroatoms doped carbon/polyaniline hybrid material for high performance electrode in supercapacitor application / S. Uppugalla, U. Male, P. Srinivasan // *Electrochim Acta*.- 2014.- V. 146.- P. 242–248.

184. Shah, S. S. Polyaniline and heteroatoms–enriched carbon derived from Pithophora polymorpha composite for high performance supercapacitor / S. S. Shah, M. A. Alfassane, I. A. Bakare, et al. // *J Energy Storage*.- 2020.- V. 30- P. 101562.
185. Yang, Z. Biomass Heteroatom Carbon/Cerium Dioxide Composite Nanomaterials Electrode for High-Performance Supercapacitors / Z. Yang, M. Xiang, W. Zhu, et al. // *ACS Sustain Chem Eng*.- 2020.- V. 8. -P. 6675–6681.
186. Ilnicka, A. N-doped carbon materials as electrodes for highly stable supercapacitors / A. Ilnicka, M. Skorupska, M. Szkoda, et al. // *Mater. Res. Lett*.- 2022. -V. 11. -P. 213–221.
187. Gao, K. Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping / K. Gao, B. Wang, L. Tao, et al. // *Adv Mater*. - 2019. - V. 31. - P. 1805121.
188. Zhang, J. Homogeneous sulphur-doped composites: porous carbon materials with unique hierarchical porous nanostructure for super-capacitor application / J. Zhang, Z. Yang, X. Wang, et al. // *RSC Adv*.- 2016.- V. 6. P. 84847–84853.
189. Zharebtsov, D. A. Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon / D. A. Zharebtsov, K. R. Smolyakova, R. F. Yantsen, R. S. Morozov, D. E. Zhivulin, et al. // *Diamond and Related Materials*. - 2018. - V. 83. - P. 75–79.
190. Zharebtsov, D. A. Key role of nitrogen in conductivity of carbon-nitrogen materials / D. A. Zharebtsov, D. A. Pankratov, S. V. Dvoryak, D. E. Zhivulin, et al. // *Diamond and Related Materials*. -2021.-V. 111. -P. 108183.
191. Живулин, Д.Е. Особенности измерения температурных зависимостей электрического сопротивления углеродных материалов, полученных термолизом смесей фенолфталеина с меламинам / Д.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов // *Вестник ЮУрГУ: Химия*. – 2021. – Т. 13. – С. 31–39.
192. Kowalik M. Atomistic Scale Analysis of the Carbonization Process for C/H/O/N-Based Polymers with the ReaxFF Reactive Force Field / M. Kowalik, C. Ashraf, B. Damirchi et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. 2019. V. 123. № 25. P. 5357–5367.

193. Rappe A. K. Charge equilibration for molecular dynamics simulations / A. K. Rappe, W. A. Goddard // *Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. № 8. P. 3358–3363.
194. Moulder, J.F., *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy* / J. Chastain, R. C King,. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data.- 1995. ISBN 0962702625, 9780962702624
195. Fu, J. Small Hierarchical Porous O-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Activity / J. Fu, B. Zhu, C. Jiang, et. al. // *Small*. - 2017. - V. 13. - P. 1603938.
196. Lazar, G. Infrared absorption properties of amorphous carbon films / G. Lazar, K. Zellama, I. Vascan, et. al. // *Adv. Mater.* -2005. - V. 7. - P. 647–652.
197. Fina, F. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction / F. Fina, S. K. Callear, G. M. Carins, Irvine J. T. S. // *Chem. Mater.*- 2015. - V. 27. - P. 2612–2618.
198. Cao, S. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride / S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec // *Adv. Mater.* - 2015. -V. 27. -P. 2150–2176.
199. Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин. Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота. Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия», 2024, 16(2), 159–167.
200. Привалов, В. Е. Каменноугольный пек / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. – М.: Металлургия. 1981. – 208 с.
201. Wojdys, M. J. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride / M.J. Wojdys, J.-O. Muller, M. Antonietti, A. Thomas // *Chem. Eur. J.*- 2008. - V. 14. - P. 8177–8182.
202. Zhang, Y. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation / Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, M. Antonietti // *J. Am. Chem. Soc.*, - 2010. - V. 132. - P. 6294–6295.
203. Kondo, T. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms / T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, et al. // *Phys. Rev. B*. - 2012. - V.86. - P. 035436.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рис. 1 Стартовая модель 1. Исходный графитовый слой, не содержащий дефектов, с терминальными протонами. Брутто-формула:  $C_{2011}H_{126}$

Общее число атомов: 2137

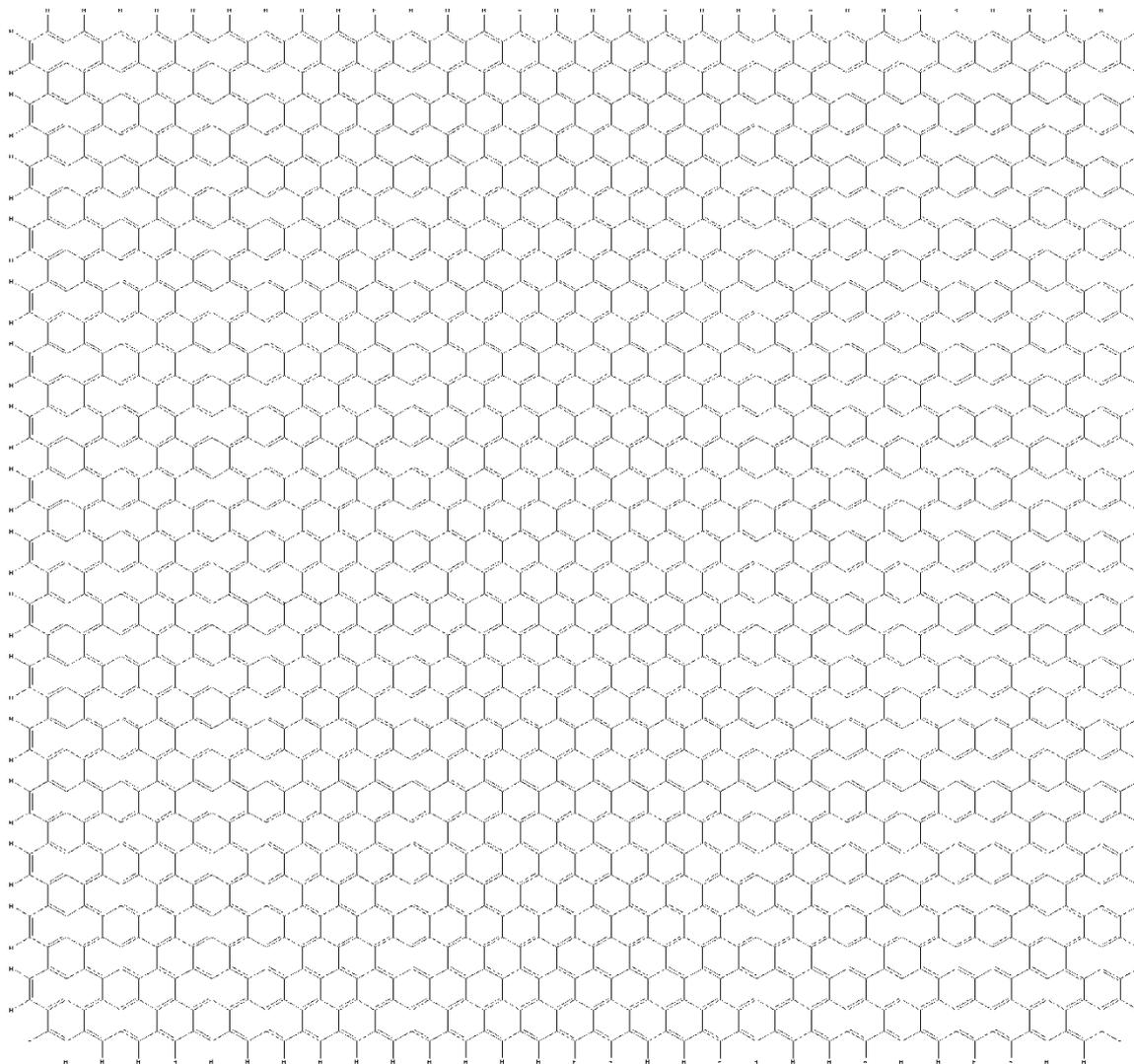


Рис. 2 Стартовая модель 2. Графитовый слой на основе стартовой модели 1, с дефектами упаковки атомов типа вакансии с 1-8 отсутствующих атомов углерода, с терминальными протонами, причем часть в составе >CH<sub>2</sub>-групп. Брутто-формула: C<sub>1674</sub>H<sub>664</sub>

Общее число атомов: 2338

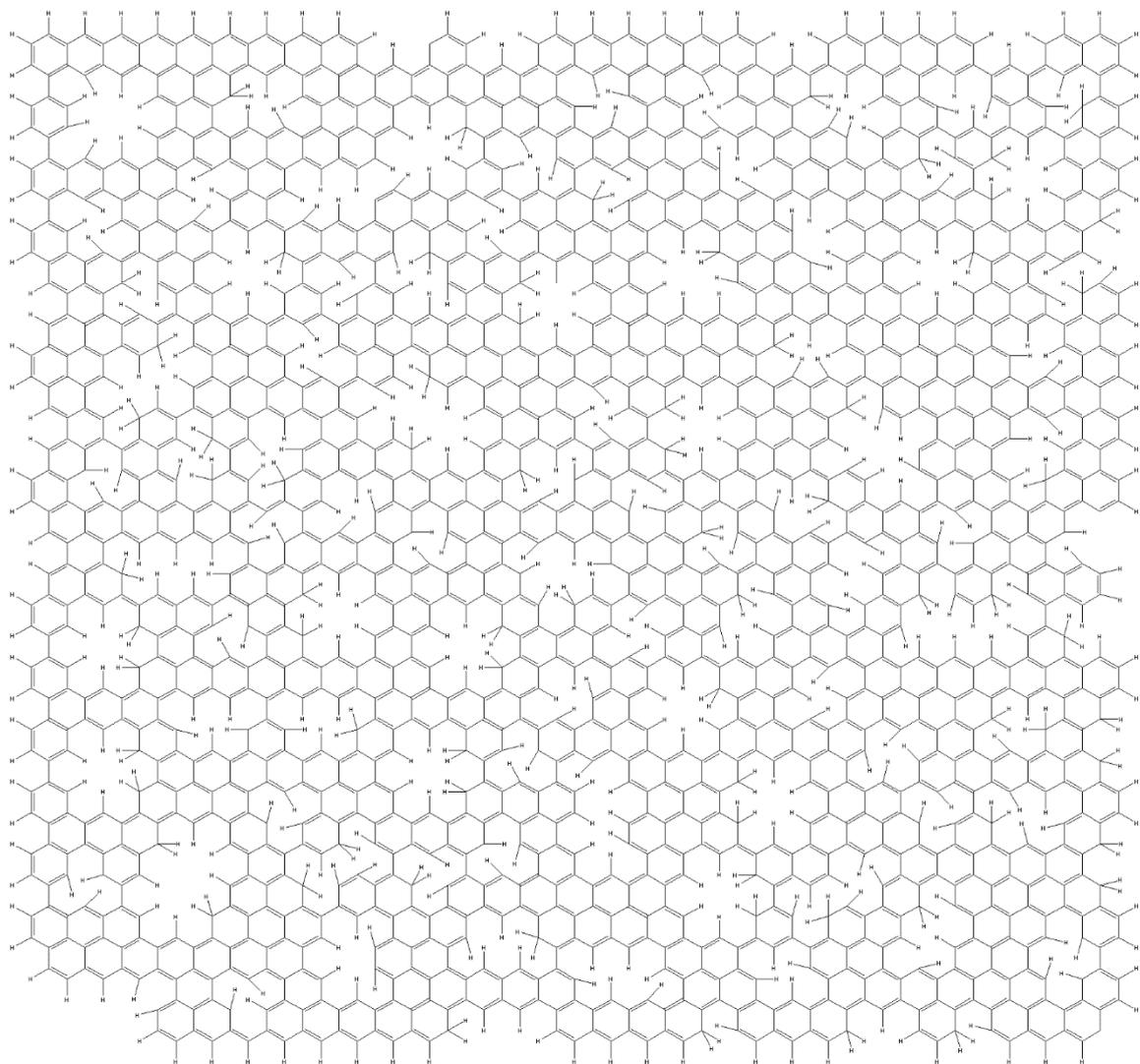
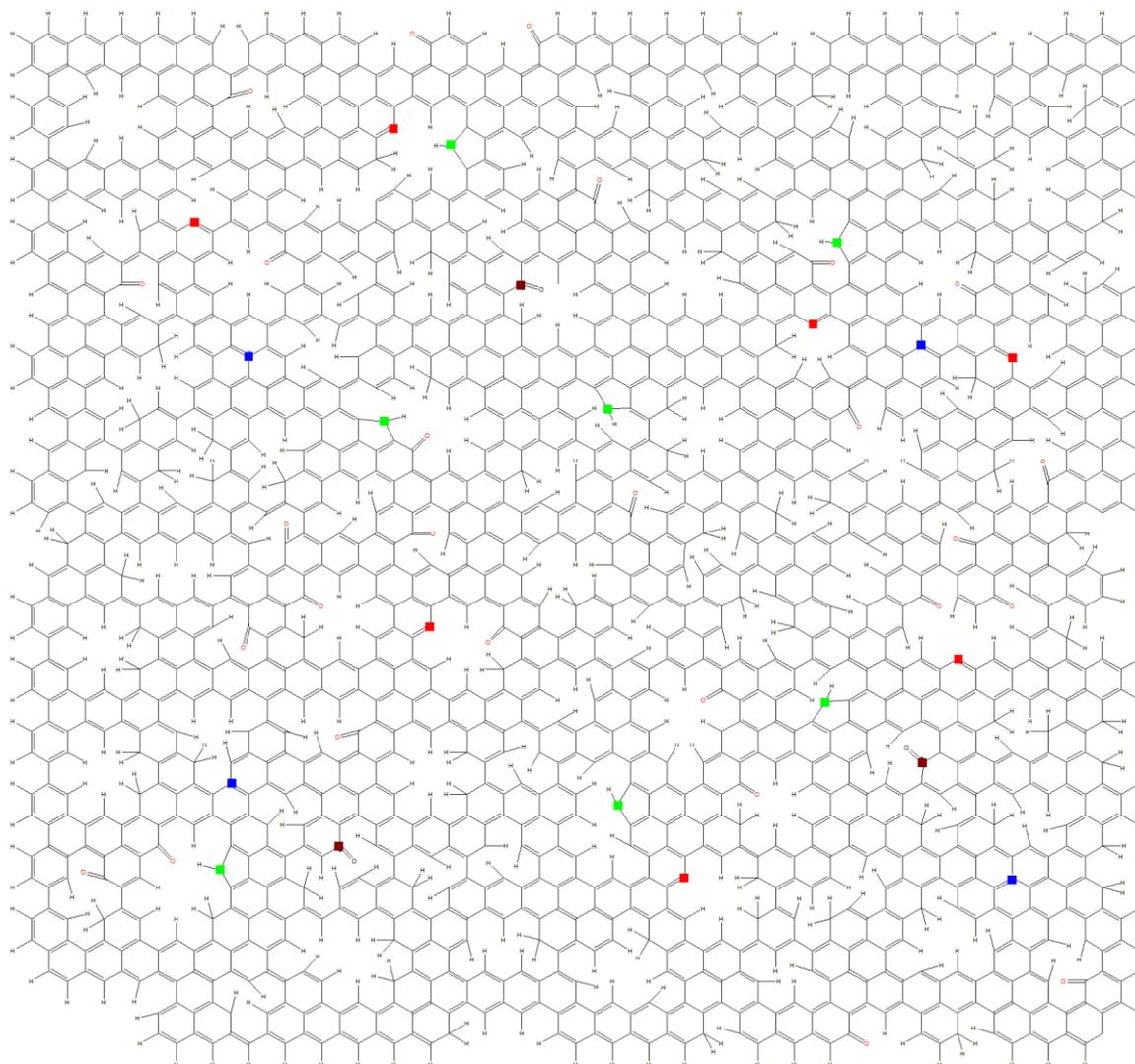


Рис. 3 Стартовая модель 3. Графитовый слой на основе стартовой модели 2, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси со 100 % пека. Брутто-формула:  $C_{1639}H_{632}N_{21}O_{30}$

Общее число атомов: 2322

| Тип атома азота | Кол-во, шт. | Процент |
|-----------------|-------------|---------|
| Пиридин-N       | 7           | 33,33%  |
| Пиррол-N        | 7           | 33,33%  |
| Графитоподобный | 4           | 19,05%  |
| Пиридин=N-O     | 3           | 14,29%  |
| Сумма атомов N  | 21          | 100%    |



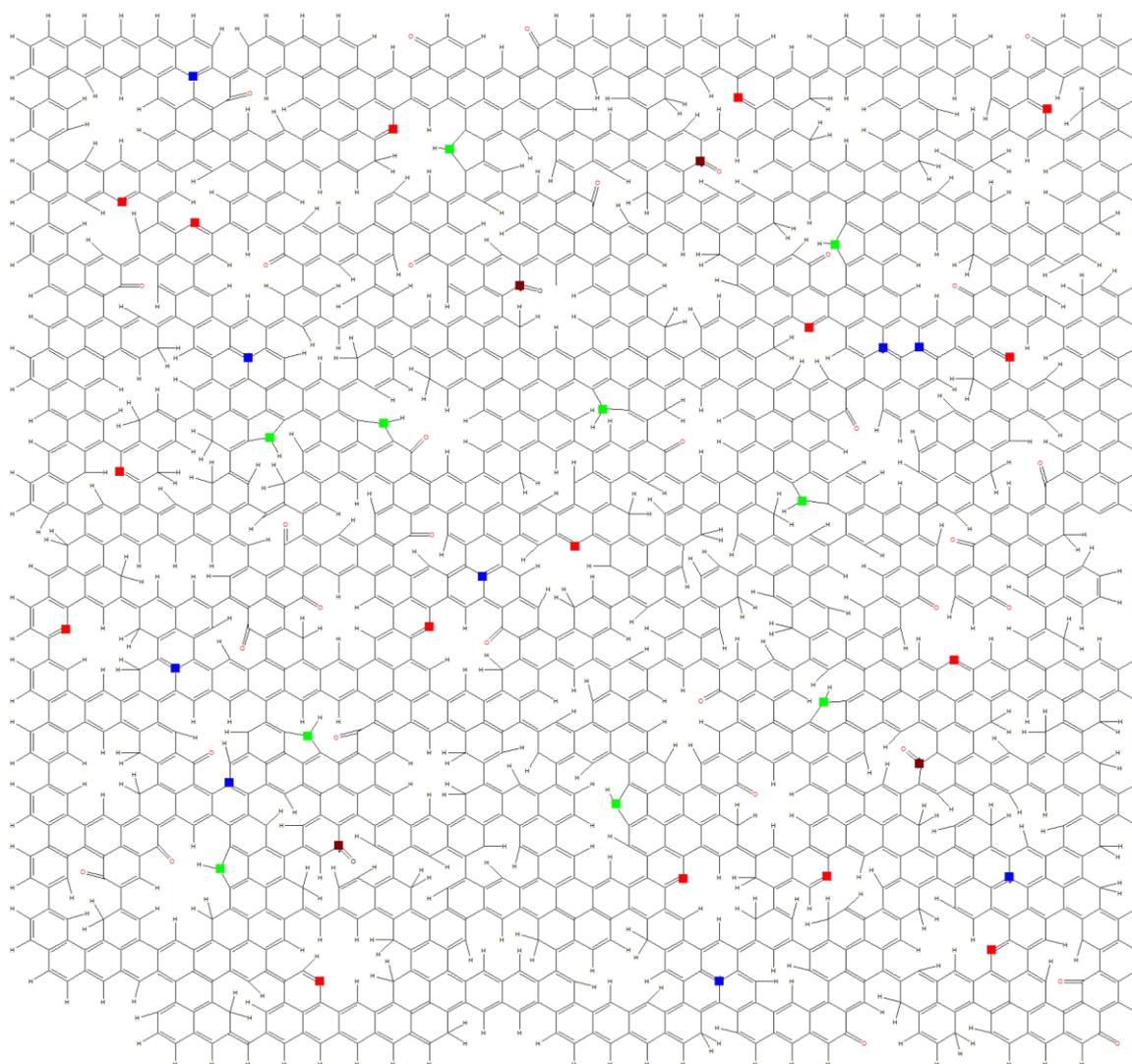
Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот

Рис. 4 Стартовая модель 4. Графитовый слой на основе стартовой модели 3, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси с 90 % пека. Брутто-формула:  $C_{1619}H_{616}N_{39}O_{35}$

Общее число атомов: 2309

| Тип атома азота | Счетчик | Процент |
|-----------------|---------|---------|
| Пиридин-N       | 16      | 41,03%  |
| Пиррол-N        | 10      | 25,64%  |
| Графитоподобный | 9       | 23,08%  |
| Пиридин=N-O     | 4       | 10,26%  |
| Сумма атомов N  | 39      | 100%    |



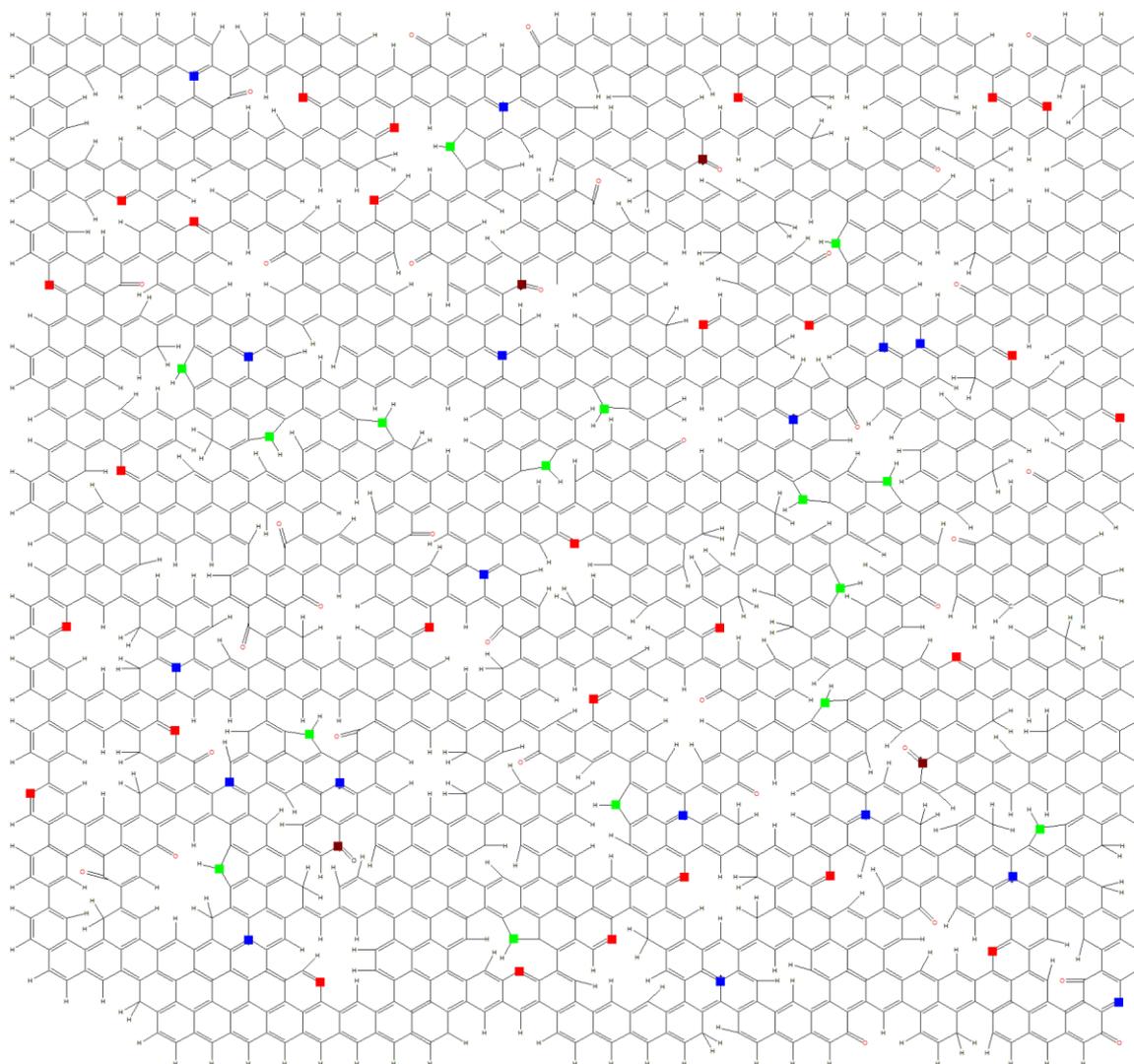
Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот

Рис. 5 Стартовая модель 5. Графитовый слой на основе стартовой модели 4, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси с 80 % пека. Брутто-формула:  $C_{1628}H_{539}N_{65}O_{39}$

Общее число атомов: 2271

| Тип атома азота | Кол-во, шт. | Процент |
|-----------------|-------------|---------|
| Пиридин-N       | 28          | 43,08%  |
| Пиррол-N        | 16          | 24,62%  |
| Графитоподобный | 17          | 26,15%  |
| Пиридин=N-O     | 4           | 6,15%   |
| Сумма атомов N  | 65          | 100%    |

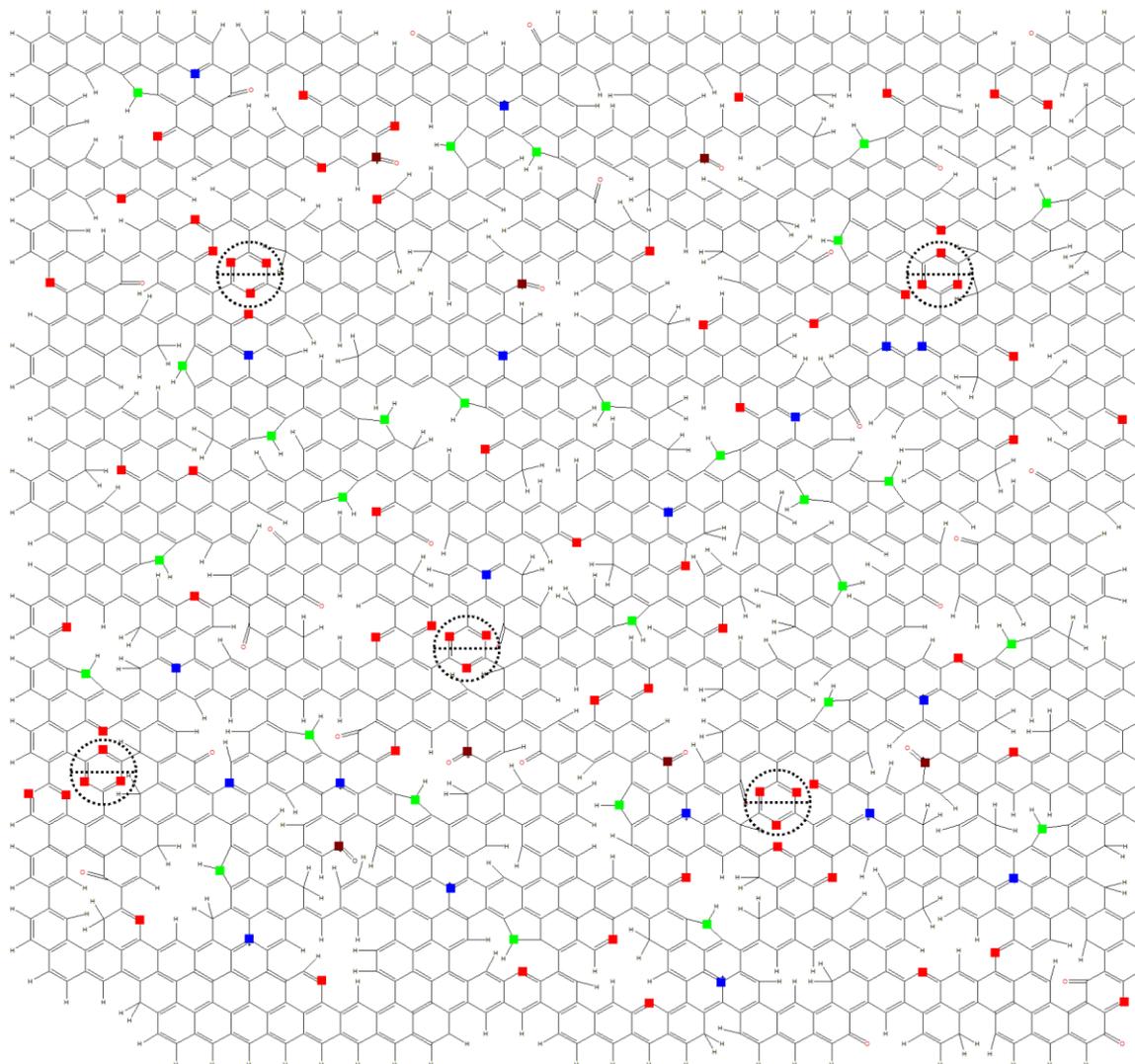


Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот

Рис. 6 Стартовая модель 6. Графитовый слой на основе стартовой модели 5, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси с 70 % пека. Брутто-формула:  $C_{1607}H_{503}N_{123}O_{32}$   
 Общее число атомов: 2265, число триазиновых фрагментов: 5

| Тип атома азота | Кол-во, шт. | Процент |
|-----------------|-------------|---------|
| Пиридин-N       | 69          | 56,10%  |
| Пиррол-N        | 28          | 22,76%  |
| Графитоподобный | 19          | 15,45%  |
| Пиридин=N-O     | 7           | 5,69%   |
| Сумма атомов N  | 123         | 100%    |

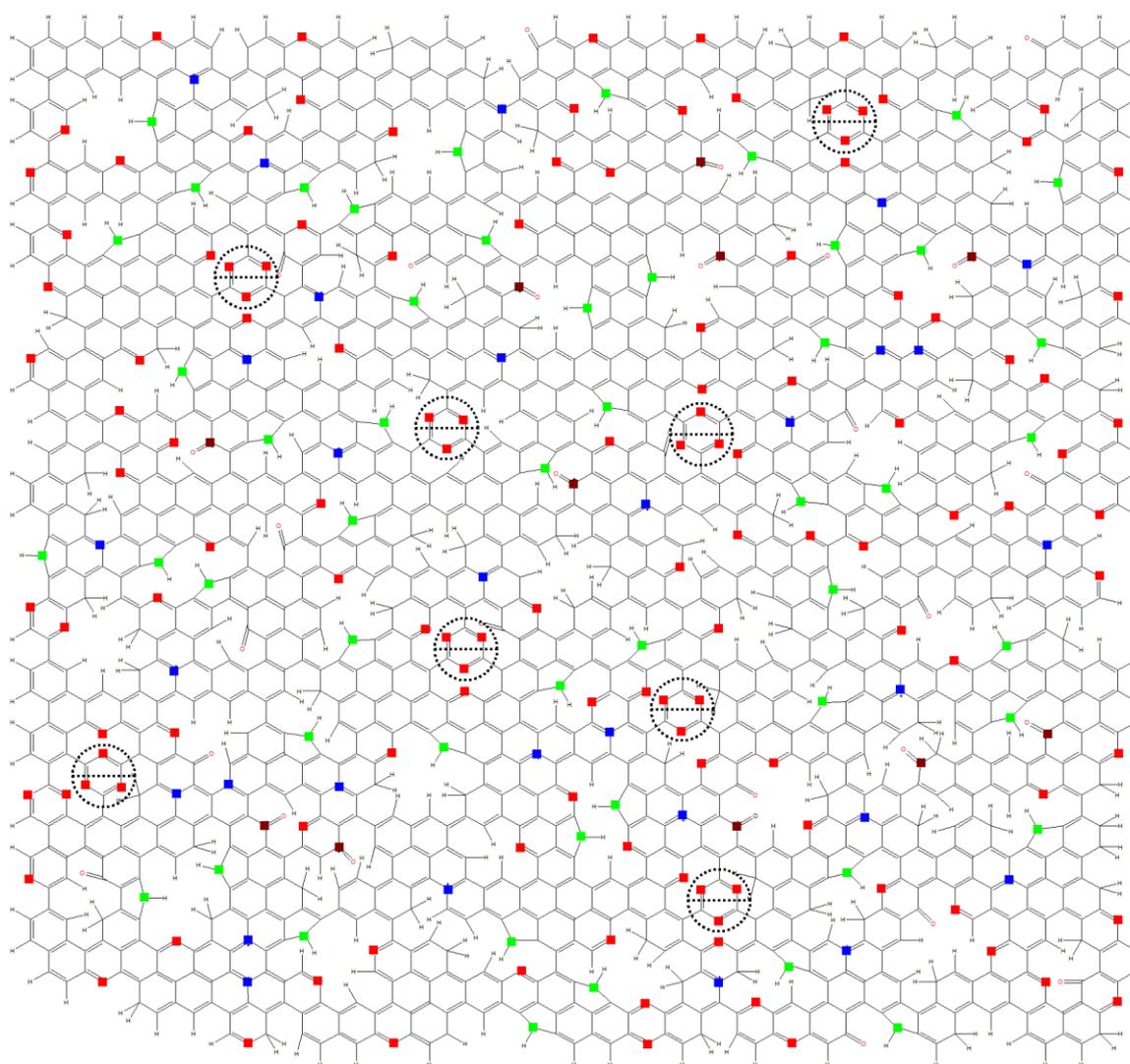


Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот

Рис. 7 Стартовая модель 7. Графитовый слой на основе стартовой модели 6, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси с 60 % пека. Брутто-формула:  $C_{1527}H_{462}N_{222}O_{29}$   
 Общее число атомов: 2240, число триазиновых фрагментов: 8

| Тип атома азота | Кол-во, шт. | Процент |
|-----------------|-------------|---------|
| Пиридин-N       | 129         | 58,11%  |
| Пиррол-N        | 51          | 22,97%  |
| Графитоподобный | 31          | 13,96%  |
| Пиридин=N-O     | 11          | 4,95%   |
| Сумма атомов N  | 222         | 100%    |

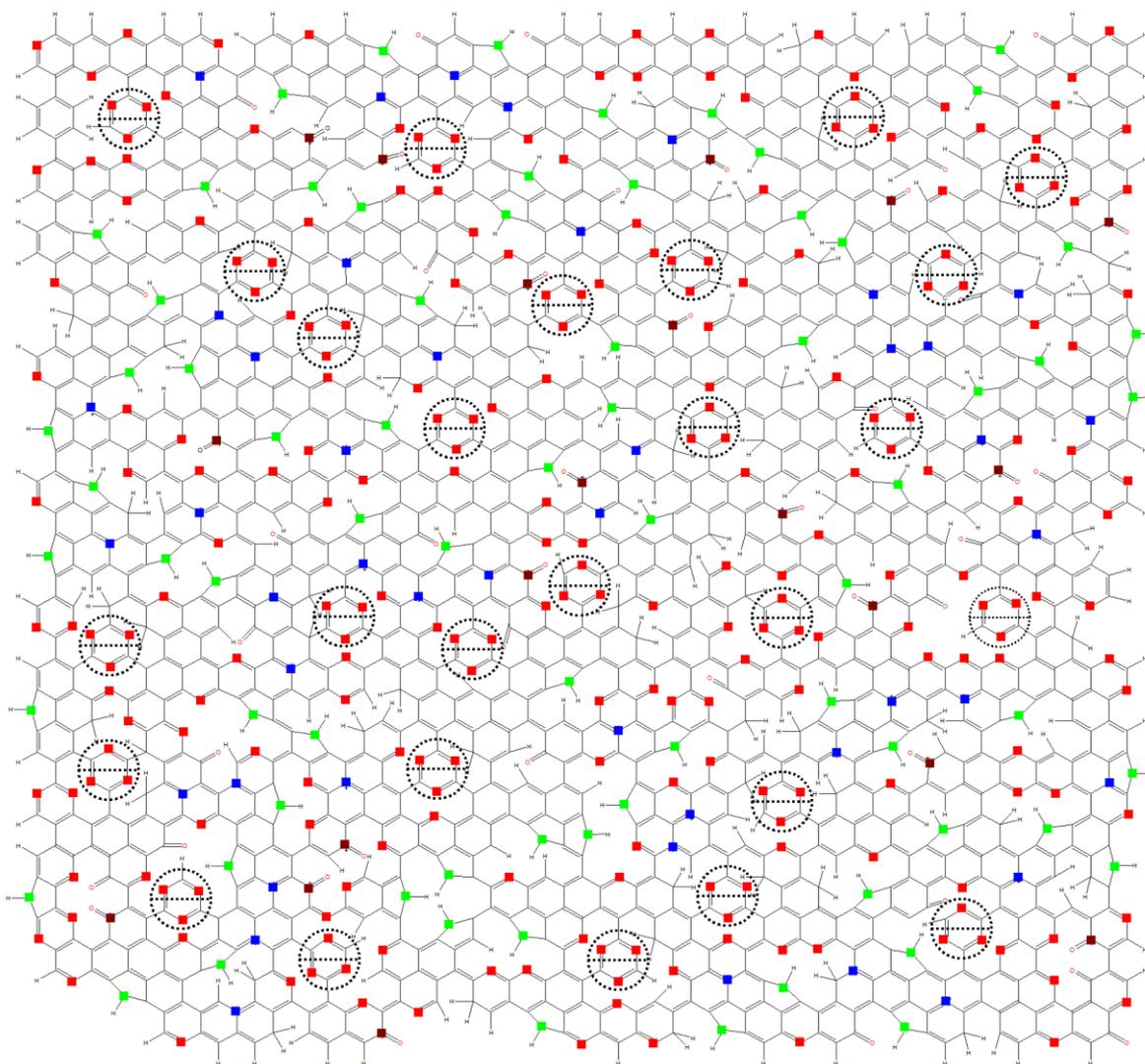


Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот

Рис. 8 Стартовая модель 8. Графитовый слой на основе стартовой модели 7, с числом и типом атомов азота, углерода, водорода и кислорода, соответствующем образцу, приготовленному при 500 °С из смеси с 50 % пека. Брутто-формула:  $C_{1440}H_{385}N_{383}O_{45}$   
 Общее число атомов: 2253, число триазиновых фрагментов: 26

| Тип атома азота | Кол-во, шт. | Процент |
|-----------------|-------------|---------|
| Пиридин-N       | 245         | 63,97%  |
| Пиррол-N        | 72          | 18,80%  |
| Графитоподобный | 45          | 11,75%  |
| Пиридин=N-O     | 20          | 5,22%   |
| Сумма атомов N  | 383         | 100%    |



Обозначения:

красный квадрат – пиридиноподобный азот, зеленый квадрат – пирролоподобный азот, синий квадрат – графитоподобный азот, коричневый квадрат – «окисленный» азот