

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»  
Институт естественных и точных наук  
Факультет «Химический»  
Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой, д.х.н.  
\_\_\_\_\_ В.В. Авдин  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Функциональные углеродные наноматериалы, допированные азотом

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.03.01.2018.606.04.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент ка-  
федры, к.х.н.  
\_\_\_\_\_ К.Р. Смолякова  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Автор работы,  
студент группы ЕТ-433  
\_\_\_\_\_ Н.А. Девятков  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.т.н.  
\_\_\_\_\_ Н.П. Нонишнева  
\_\_\_\_\_ 2018 г.

## АННОТАЦИЯ

Девятков Н.А. Функциональные углеродные наноматериалы, допированные азотом. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-433, 2018. – 86 с., 36 ил., 21 табл., библиогр. список – 51 наим.

Цель работы – исследовать структуру и свойства пористых углеродных материалов, полученных из среднетемпературного пека и меламина путем термолиза.

Задачи:

1) Синтез образцов углеродсодержащих материалов, полученных при смешении высокотемпературного пека и меламина, при термообработке до  $t_1 = 320$  °С,  $t_2 = 500$  °С,  $t_3 = 950$  °С.

2) Получение данных потери массы образцов после термообработки.

3) Проведение рентгенофазового анализа образцов.

4) Проведение ИК-спектроскопии.

5) Исследование морфологии образцов и элементного состава.

6) Исследование электропроводности и эффекта Холла.

В ходе работы был проведен синтез образцов и изучены их основные физико-химические свойства различными методами анализа.

По результатам исследования сделаны выводы

Рассчитаны затраты на проведение синтеза образцов и их исследования, а также изучены основные требования по охране труда.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	6
1.1 Каменноугольный пек.....	6
1.1.1 Общая характеристика каменноугольного пека и способы его получения	6
1.1.2 Физико-химические свойства каменноугольного пека .....	8
1.1.3 Химическое структура и состав пека .....	11
1.1.4 Применение каменноугольного пека.....	14
1.1.5 Углеродные материалы на основе каменноугольного пека.....	14
1.2 Меламин .....	16
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	19
2.1 Определение фазового состава .....	19
2.2 Определение морфологии образцов .....	21
2.3 Метод ИК-спектроскопии.....	22
2.4 Метод измерения электрического сопротивления.....	23
2.5 Метод измерения эффекта Холла .....	24
3 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	28
3.1 Объект исследования и технические требования к исходным веществам..	28
3.2 Подготовка образцов.....	29
3.3 Термообработка образцов и результаты анализа потери массы образцов после термообработки .....	30
3.3.1 Термообработка образцов.....	30
3.3.2 Анализ потери массы .....	33
3.3.2.1 Первая серия образцов .....	33
3.3.2.2 Вторая серия образцов .....	36
3.4 Изучение фазового состава образцов .....	37
3.5 Изучение морфологии образцов и их элементный состав .....	39
3.6 Исследование образцов ИК-спектроскопией .....	46

3.7 Исследование электросопротивления образцов.....	47
3.8 Исследование эффекта Холла .....	51
3.8.1 Общие сведения .....	51
3.8.2 Ход измерения .....	52
3.8.3 Методика расчета .....	53
4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	58
4.1 Сетевое планирование.....	58
4.2 Расчет затрат на проведение НИР.....	63
5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ .....	67
5.1 Общая характеристика научно-исследовательской лаборатории .....	67
5.2 Состав вредных и опасных факторов .....	68
5.3 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда.....	68
5.3.1 Охрана труда при работе в химической лаборатории .....	68
5.3.2 Вредные вещества .....	69
5.3.3 Вентиляция.....	71
5.3.4 Освещенность .....	71
5.3.5 Шум.....	74
5.3.6 Электробезопасность .....	74
5.3.7 Пожарная безопасность .....	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	78
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	79

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод известен человечеству с древнейших времен (уголь, алмаз). В различных модификациях он обладает огромным разнообразием уникальных свойств. Именно благодаря этому, графит, алмаз, нанотрубки и другие углеродные материалы применяются во многих отраслях науки и техники. Например, в сталелитейном производстве, при производстве фотоэлементов, в авиационной промышленности, в ракетостроении, в медицине и во многих других отраслях. Но, несмотря на большое число известных углеродных материалов, их новые модификации продолжают синтезировать и изучать их особенности и свойства.

Особый интерес для исследования представляют углеродные материалы, допированные азотом. Основные исходные компоненты этих материалов – углерод и  $C_3N_4$  – уже достаточно хорошо изучены в различных формах, но они могут проявлять особые физические и химические свойства при взаимодействии.

В качестве исходного сырья для получения углеродных материалов, допированных азотом, возможно применить пек и некоторые азотсодержащие компоненты, например, меламин, мочевины. Наиболее предпочтительным является меламин, так как по сравнению с другими азотсодержащими веществами, он содержит наименьшее количество примесей кислорода.

Поэтому в качестве цели работы выбрано изучение углеродсодержащих материалов, допированных азотом.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Каменноугольный пек

### 1.1.1 Общая характеристика каменноугольного пека и способы его получения

Каменноугольный пек – гетерогенная систем высококонденсированных карбо- и гетероциклических соединения и различных продуктов уплотнения, отличающихся составом, свойствами и молекулярной структурой. Поэтому для изучения свойств пека, исследуют как исходный пек, так и его фракции.

Пек нельзя разделить на фракции путем дистилляции, так как при повышении температуры начинается его разложение. Для изучения состава и структурных особенностей веществ пека применяют множество различных физических методов исследования: инфракрасная спектроскопия, электронно-парамагнитный резонанс, хроматография, масс-спектрометрия. С их помощью в отдельных случаях удается установить особенности пеков, полученных в разных условиях, или предопределить их поведение при технологическом использовании. Эффективным методом изучения термической характеристики пеков является дериватографический анализ. Фиксируемые на термограммах процессы термохимических превращений, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла в результате протекания реакций деструкции и конденсации, позволяют в определенной степени судить, например, о поведении пека-связующего при его нагревании в процессе изготовления и эксплуатации электродных изделий и анодной массы [1].

Пек получают из каменноугольной смолы, которая является одним из продуктов коксования угольной шихты. Качество и выход смолы определяется содержанием летучих компонентов в шихте. Поэтому содержание в шихте марок газовой, газовой-жидкой, газовой-жидкой (газовые) должно быть максимально возможным, хотя с точки зрения получения металлургического кокса первые две марки относятся к слабококующимся и ограниченно пригодным [2].

Для того, чтобы получить пек каменноугольную смолу перерабатывают в смолоперерабатывающих цехах. Пек – жидкий остаток от деления смолы на фракции. Фракционирование обычно осуществляется методом ректификации в трубчатых установках непрерывного действия. Данный процесс состоит из двух ступеней:

1) в трубчатых агрегатах осуществляется однократное испарение смолы, которое определяет состав и выход жидкой и паровой фаз;

2) ректификация полученного дистиллята для деления его на узкие фракции.

Суть данного процесса заключается в том, что смолу нагревают в змеевиках трубчатой печи до определённой температуры. При этом во время подогрева смолы пары не отделяются от жидкости. Когда подогрев заканчивается, смола поступает из змеевика в испаритель. В нем из-за резкого снижения давления пары отделяются от жидкости.

Пек – самый многотоннажный продукт смолы. Пек, выходящий из нижней части испарителя второй ступени, имеет температуру выше 300°C. Не допустимо выдавать такой пек в открытую емкость, так как при этом выделяются вредные пары. По этой причине пек сперва выдерживается несколько часов в закрытых емкостях-пекотушителях, где он охлаждается до 145...160°C. После этого охлажденный пек подается на гранулирование.

Наибольшее распространение получил способ охлаждения расплавленного пека и его последующая грануляция под слоем воды на пластинчатом транспортере. Разливка пека происходит при помощи струйного писателя, который представляет собой емкость прямоугольного сечения с плоским дном, имеющим 175...176 отверстий диаметром 8...10 мм. Хранение, разливка, охлаждение, погрузка пека в вагоны происходит в пековом парке смолоперегонного цеха. Агрегат для грануляции и охлаждения пека состоит из железобетонного бассейна с проточной водой, металлического пластинчатого транспортера, погруженного в воду и питателя, через который горячий пек поступает на грануляцию при температуре не выше

31-32 °С. Пек находится в проточной воде примерно 4 минуты. Охлажденный гранулированный среднетемпературный пек должен иметь влажность не более 2...3% [3].

### 1.1.2 Физико-химические свойства каменноугольного пека

По физической природе он представляет собой переохлажденную систему коллоидных и истинных растворов.

Пеки в зависимости от температуры размягчения бывают мягкие, средние и твердые [3].

Важнейшими свойствами пека для производственных целей являются смачиваемость, вязкость, термостабильность, спекаемость, поверхностное натяжение, способность давать коксовый остаток. Данные свойства у пеков с разной температурой размягчения не одинаковы и зависят от качества сырья и условий получения пека. На свойства пека влияют в основном состав смолы и условия дистилляции.

Разные условия получения и свойства сырья в особенности отражаются на плотности, выходе веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине. Пеки с одинаковой температурой размягчения, но произведенные в различных условиях (разные температура, давление) могут иметь различную плотность и величину нерастворимого остатка.

Зависимость плотности пеков, полученных в аналогичных условиях, от температуры размягчения представлена на рисунке 1.1.

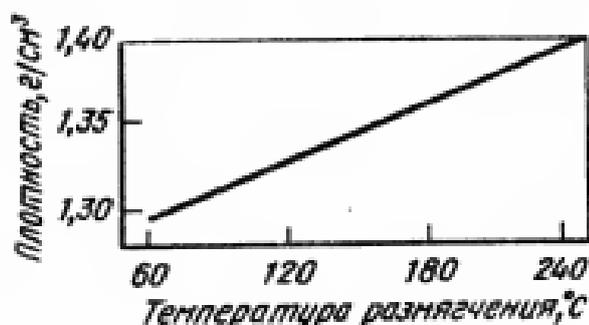


Рисунок 1.1 – Зависимость плотности пека от температуры размягчения

У высокотемпературного пека коэффициент термического расширения меньше чем у среднетемпературного.

Также для практического применения пека важное значение имеет вязкость. Она необходима для изучения распределения связующего материала при смешивании с наполнителем, а также при прессовании электродов. Вязкость каменноугольного пека независимо от температуры размягчения определяется свойствами пека и температурой нагрева. Для вязкости характерно резкое изменение значений в некоторых интервалах температур.

Зависимость вязкости от температуры нагрева представлена на рисунке 1.2.

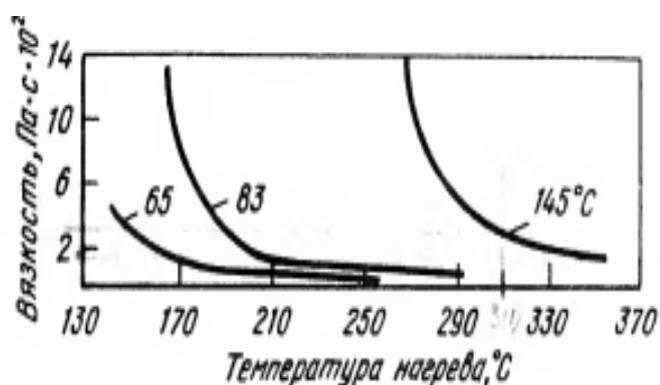


Рисунок 1.2 – Зависимость вязкости пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

Вязкость пека можно понизить добавлением толуола, олеиновой кислоты, фурфурола и хинолина.

У пека нет строго определенной температуры плавления, вместо неё используется температурный интервал размягчения. Данный интервал располагается между температурой, при которой пек теряет хрупкости, и температурой перехода в жидкое состояние: для среднетемпературного – 30...40 °C; для высокотемпературного 60...70 °C.

Пек слабо эластичен. Эластичность уменьшается при повышении температуры размягчения.

Еще одним важным свойством пека является текучесть при температурах меньше температуры размягчения. Зависимость текучести от нагрузки на пек и от температуры нагрева представлена на рисунке 1.3.

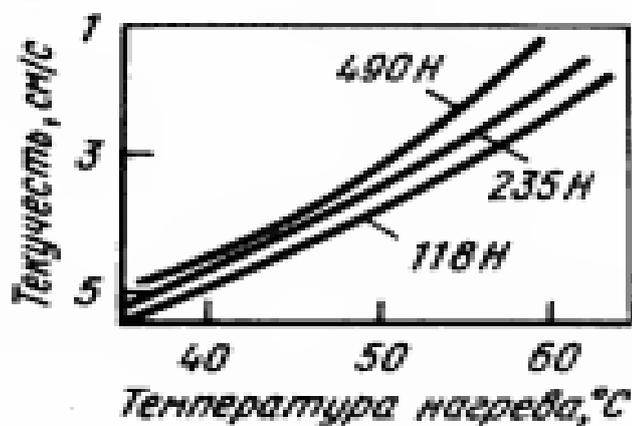


Рисунок 1.3 – Зависимость текучести пека от температуры нагрева при нагрузках 118, 235 и 490 Н

На электродном производстве большинство процессов, происходящих на границе раздела фаз, определяются свойствами поверхности связующего. Поверхностное натяжение, капиллярное давление и краевой угол смачивания служат количественной оценкой данных свойств.

Зависимость поверхностного натяжения пеков от температуры нагрева представлена на рисунке 1.4. [1]

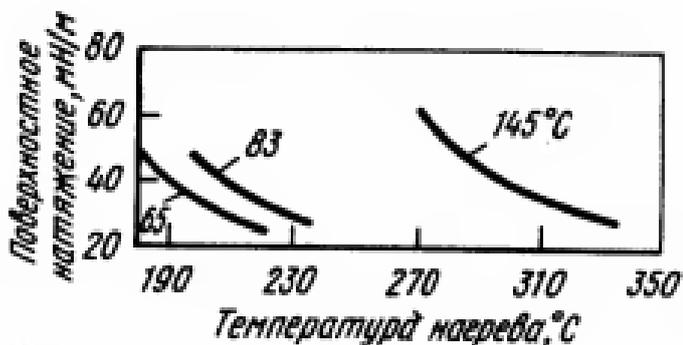


Рисунок 1.4 – Зависимость поверхностного натяжения пеков с разной температурой размягчения от температуры нагрева

### 1.1.3 Химическая структура и состав пека

По химической природе каменноугольный пек представляет собой многокомпонентную смесь многоядерных углеводородов и гетероциклов.

Каменноугольный пек характеризуется групповым составом, для исследования которого пек разделяют на фракции.

В состав пека входят следующие соединения:

1) мальтены ( $\gamma$ -вещества), растворимые в нейтральном эфире, представляют собой раствор кристаллизующихся веществ, образующих вязкую маслообразную фазу;

2) асфальтены ( $\beta$ -вещества), растворимые в толуоле, но нерастворимые в петралейном эфире, представляют собой плавкое вещество черного цвета;

3) нерастворимый остаток ( $\alpha$ -вещества), нерастворимые в толуоле, представляют собой неплавкий и непластичный порошок черного цвета [3].

В последнее время начали разделять  $\alpha$ -фракцию на две –  $\alpha_1$ , нерастворимую в хинолине и в толуоле, и  $\alpha_2$ , растворимую в хинолине, но нерастворимую в толуоле.

При обработке пека растворителями выход его фракций зависит от свойств растворителей.

Элементный состав пека и его фракций характеризуется высоким содержанием углерода и малым содержанием водорода.  $\alpha_1$ -фракция содержит максимальное количество углерода, которое свидетельствует о наибольшей степени ароматичности.  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ -фракции имеют повышенное содержание кислорода по сравнению с исходным пеком, который присоединяется при их выделении из пека.

Элементный и групповой состав пека и его фракций в некотором мере отражают химический состав пека, но не дают однозначного представления о свойствах, типе и количественном содержании соединений. Недостаток знаний о химическом составе обусловлен несовершенством методов исследования. Содержание функциональных групп в пеке зависит от состава углей и от способа переработки смолы.

Приблизительный состав функциональных групп пека и его фракций приведен в таблице 1.1.

Для исследования пека в последнее время применяют в основном физические методы исследования: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, хроматография, масс-спектроскопия. Они дают дополнительные сведения о структурных особенностях пека и его состава.

В среднетемпературном пеке и его фракциях по сравнению с высокотемпературным содержание углерода значительно меньше, а водорода больше.

Такие методы исследования, как рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия применяются также для сравнительного изучения каменноугольных пеков и пеков другого происхождения.

Каменноугольный пек характеризуется наличием большого числа парамагнитных центров, который активно участвуют в образовании химических связей между связующим материалом и твердым наполнителем. Для парамагнитных центров пека характерны химические реакции, практически не отличающиеся от реакций типичных стабильных радикалов.

При исследовании пеков микроскопическим методом обнаруживаются дисперсные частицы разного размера. Для среднетемпературного пека – 1...3 мкм, в высокотемпературном пеке – крупнее.

Хотя пеки имеют сходство с полимерами, их нельзя отнести к высокомолекулярным соединениям, в которых макромолекулы характеризуются повторяющимися звеньями цепи. По поведению пеков при термической обработке при температурах 300...370 °С, их можно отнести к пространственно-структурированным дисперсным системам. Соотношение между фазой и средой системы определяет свойства пека[1].

Таблица 1.1 – Состав, % функциональных групп в среднетемпературном пеке и его фракциях

Проба	С	Н			О			N			S
		общий	алифатический	связанный с гетероатомами	общий	в кислотных группах	В карбонильных группах	общий	В эфирных группах	В азотсодержащих группах	
Пек	92,05	4,30	1,00	0,06	1,39	0,93	0,14	2,16	0,21	0,60	0,20
α	92,36	4,14	-	0,09	1,98	1,52	0,29	2,56	-	0,19	0,59
β	91,18	5,31	-	0,07	1,43	1,14	0,09	2,28	-	0,70	0,39
γ	92,15	5,62	-	0,05	1,12	0,85	0,03	1,26	-	0,55	0,20

#### 1.1.4 Применение каменноугольного пека

Каменноугольный пек используют для выработки пекового кокса и пека связующего, графитированных изделий, углеграфитовых блоков, электродов и электродных стержней; для изготовления брикетированного угольного топлива, мягкой кровли, дорожного дегтя и многого другого [4].

В основном пек применяется в черной и цветной металлургии.

В цветной – применение электродного пека для производства алюминия, стали. Также коксохимическая промышленность является основным поставщиком пека-связующего.

Значительные количества пека используются для изготовления графитированной продукции - электродов, применяемых в электросталеплавильных печах, для конструкционных углеграфитовых материалов. Пек применяется также в качестве пропиточного материала с целью получения прочных плотных изделий.

В черной металлургии основное количество пека применяется для производства каменноугольной смолы для получения пекового кокса, который применяется для производства анодной массы[1].

Пековый кокс – твердый пористый продукт серого цвета с содержанием углерода 90...98%.

Для получения пекового кокса применяются пекококсовые печи конструкции Гипрококса, приспособленные для обогрева газами. Готовность пекового кокса определяют температура по оси коксового пирога, которая к концу коксования достигает 950...1050 °С. Качество пекового кокса определяется содержанием серы, выходом летучих веществ и зольностью[3].

#### 1.1.5 Углеродные материалы на основе каменноугольного пека

Каменноугольное сырье часто применяется для производства различных углеродных материалов. Углеродные материалы широко применяются во многих отраслях промышленности: металлургии, химической промышленности, авиационной и ракетной технике, медицине, машиностроении и многом другом. К угле-

родным материалам относятся углеродные волокна, электроды, углеродные конструкционные материалы. Углеродные материалы изготавливают, в основном, из кокса и пека. Пек является связующим, а кокс определяет основные свойства углеродистых материалов.

Основные требования к коксам-наполнителям:

- 1) минимальное количество серы, золы, азота, кислорода;
- 2) высокая структурная прочность;
- 3) однородность свойств.

Также очень важными характеристиками кокса является его строение, форма, взаимное расположение структурных элементов [5].

Одной из основных областей применения углеродных материалов является производство катализаторов.

По сравнению с оксидными носителями пористые углеродные материалы, применяемые в качестве катализаторных носителей, имеют ряд преимуществ:

- 1) углеродные материалы отличаются повышенной стойкостью к действию кислых и щелочных сред;
- 2) более выгодное с экологической и технико-экономической точек зрения извлечение ценных компонентов из отработанных катализаторов.

Данные материалы должны обладать такими качествами, как: высокая удельная поверхность и механическая прочность с преобладанием в пористой структуре мезопор.

Такие материалы получают в основном при смешивании сажи с углеводородным связующим и растворителем с образованием массы, которая формируется до гранул заданной формы. Полученные гранулы нагревают при температурах 600...1200 °С. В процессе термообработки углеводородные связующие карбонизируются с образованием пористого углеродного материала [6].

Также широко распространенным углеродным материалом являются углеродные волокна. Они используют для производства композиционных, теплозащитных, хемостойких и других видов пластика [5].

## 1.2 Меламин

Меламин(1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) – органическое соединение с формулой  $C_3H_6N_6$ . Он представляет собой белое кристаллическое вещество, не имеющее запаха и нерастворимое в воде. Как и цианамид, он содержит 67% азота по массе, а его производные обладают огнезащитными свойствами. Температура плавления меламина  $t_{пл} = 364$  °С (с разложением), плотность  $\rho = 1,574$  г/см<sup>3</sup>; он растворим в воде (0,5 % по массе при 20 °С, 4 % при 90 °С), не растворим в холодной воде и в органических растворителях [7].

Отличительные характеристики – устойчивость к химическим воздействиям, к воздействию тепла и света. Поэтому меламин является очень ценным сырьем для получения полимерных соединений[8].

Меламин является производным циануровой кислоты, которое находится на грани между соединениями органической и неорганической химии. На рисунке 1.5 представлена структурная формула меламина [9].



Рисунок 1.5 – Структура меламина

Конденсация меламина при повышенных температурах приводит к образованию различных полимерных видов с интересными свойствами. Например, мелем, мелама, мелон. Мелам – продукт конденсации двух молекул меламина при температурах выше 300 °С. Он является промежуточным продуктом; при нагреве выше 350 °С мелам легко превращается в мелем  $C_6N_7(NH_2)_3$ . Мелем обладает высокой

термодинамической стабильностью. Когда температура мелема находится в диапазоне 450...600 °С, происходит его конденсация и образуются полимерные геттазиновые соединения, например, мелон  $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$ . На рисунке 1.6, 1.7, 1.8 показаны структурные формулы мелема, мелема и мелона соответственно [10].

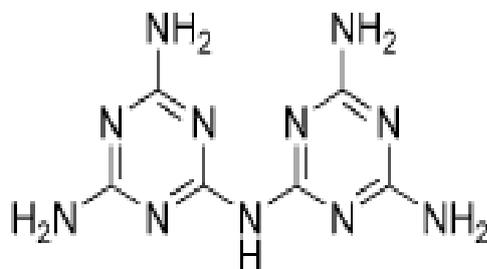


Рисунок 1.6 – Структура мелема

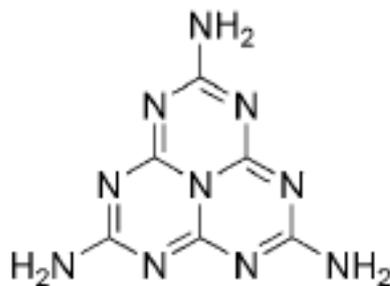


Рисунок 1.7 – Структура мелема

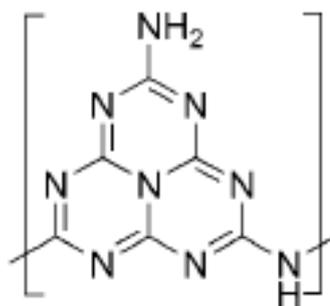


Рисунок 1.8 – Структура мелона

Получают меламина из карбамида (мочевины)  $CO(NH_2)_2$  при 350...450 °С и давлении 50...200 МПа. Широкое развитие и промышленное воплощение получили два варианта процесса пиролиза карбамида: при низком давлении в присутствии катализатора и при высоком давлении в отсутствие катализатора.

Меламин придает материалам, в состав которых он входит, устойчивость к воздействию открытого огня, тепла, воды и других внешних влияний [8].

В основном меламин применяют для производства меламиновых смол. Эти смолы и другие соединения меламина используют для изготовления ламината, клея, формовочных смесей, специальных покрытий, бумаги, текстиля и многого другого.

Сам меламин используется в полиуретановых пенах и в некоторых огнеупорных красках [11].

Также одно из важных применений меламина связано с его ролью в питании растений. Меламин входит в состав мелафена – сельскохозяйственный препарат для регулирования роста и развития растений. Изучение свойств как самого мелафена, так и входящего в его состав меламина позволяет лучше узнать действие данного препарата [12, 13].

#### Выводы по разделу один

- 1 Способ получения легированных азотом углеродных материалов из пека и меламина недостаточно исследован.
- 2 Неизвестна предельная растворимость азота в углероде и углерода в нитриде углерода.
- 3 Неизвестна зависимость сопротивления углерода от концентрации в нем азота.
- 4 Нуждается в исследовании зависимость концентрации носителей электричества в углероде от концентрации в нем азота.

Таким образом, в ходе выполнения выпускной квалификационной работы с целью исследования допированных азотом углеродных материалов необходимо синтезировать образцы на основе пека и меламина и изучить указанные выше физико-химические свойства.

## 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Определение фазового состава

Существует большое количество различных методов фазового анализа: химические, термические, дифракционные. Самым распространенным методом является рентгенографический метод фазового анализа. Основные достоинства данного метода:

- 1) простота подготовки образцов;
- 2) получение качественных результатов;
- 3) сохранение образцов без изменения после проведения эксперимента;
- 4) исследование фазового состава в конкретных условиях и другие.

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. При анализе вещества, состоящего из нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Изучая линии рентгенограммы, получают данные о качественном составе вещества. Можно также определить количественный состав, используя для этого специальные методы фазового анализа. Количество фазы и некоторые другие факторы определяют интенсивность линии на рентгенограмме, соответствующей данной фазе. То есть при увеличении содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащей ей линии возрастает, а при сильном уменьшении количества некоторой фазы, соответствующая ей линия на рентгенограмме может полностью исчезнуть [14].

Основной метод рентгенофазового анализа – метод порошка (метод Дебая-Шеррера). При данном методе монохроматический пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец. Исследуемый объем образца состоит из огромного множества мелких кристаллов. Поэтому, всегда имеются их любые ориентировки по отношению к лучу, в том числе и те, которые удовлетворяют закону Вульфа-Брэгга, устанавливающему зависимость между длиной волны

рентгеновских лучей ( $\lambda$ ), межплоскостными расстояниями ( $d$ ) и углом скольжения пучка рентгеновских лучей ( $\theta$ ) по отношению к отражающей плоскости:  $2d\sin\theta = n\lambda$ . В результате интерференции из отраженных разными кристаллами лучей образуется система дифракционных максимумов различной интенсивности. Обработав рентгенограмму, получают сведения о межплоскостных расстояниях в кристалле. Межплоскостное расстояние является индивидуальным для любого вещества. По этой причине рентгенофазовый анализ однозначно характеризует исследуемое вещество [15].

Для определения фазового состава различных веществ применяют рентгеновские дифрактометры. Принципиальная схема дифрактометра представлена на рисунке 2.1.

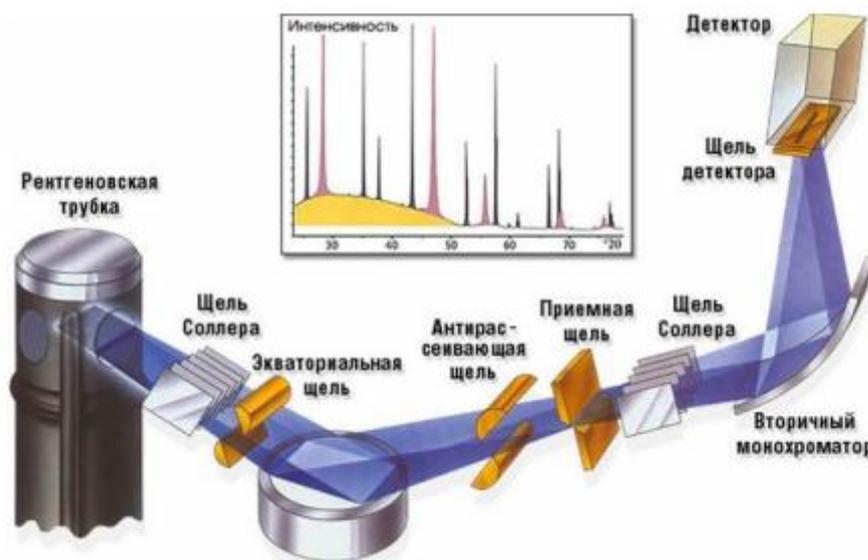


Рисунок 2.1 – Схема дифрактометра

Основные части дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор. Они располагаются на специальном подвижном устройстве, которое называется гониометр. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца. Во время движения детектор регистрирует интенсивность рентгеновского излучения, а другие части оптической схемы придают излучению специальные свойства, которые необходимы для решения задач дифрактометрических исследований [16, 17].

## 2.2 Определение морфологии образцов

Определение морфологии веществ осуществляется при помощи микроскопии.

Микроскопия – метод изучения объектов при помощи микроскопа. Микроскопия бывает нескольких видов: электронная, оптическая, флуоресцентная, рентгеновская, сканирующая зондовая[18].

В данной случае для исследования образцов применялась растровая электронная микроскопия (РЭМ). Данный метод основан на зондировании поверхности образца электронным зондом. Сущность метода – облучение поверхности образца тонко сфокусированным пучком электронов. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в растр – совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности[19].

Взаимодействуя с поверхностью образца, электроны могут испытывать в нем частичное поглощение, отражение, рассеяние. Результат данного взаимодействия – образование потока вторичных электронов, рентгеновского излучения. Эти эффекты служат основой для получения разнообразной информации: о рельефе поверхности образца, химическом составе и кристаллографической ориентации объемов, прилегающих к поверхности. Рассеянные назад электроны зонда или вторичные электроны попадают на коллектор, который преобразует их интенсивность в электрический сигнал. Когда сигнал усилился, он поступает в систему телевизионного воспроизведения изображения и определяет яркость электронного луча[20].

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет определять величину разрешения прибора.

### 2.3 Метод ИК-спектроскопии

Данный метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах [21].

Инфракрасная область спектра охватывает длины волн от 0,7 до 1000 мкм.

Инфракрасная спектроскопия является одним из основных методов анализа органических соединений. ИК-спектроскопия позволяет определять различные функциональные группы. Также методами ИК-спектроскопии исследуют внутри- и межмолекулярные взаимодействия [22].

Если облучить некоторое вещество световой энергией инфракрасного диапазона и разложить световой поток в монохроматоре по длинам волн, а после этого составить зависимость интенсивности прошедшего света от длины волны, то получится ИК-спектр.

Каждому химическому соединению, а также некоторым атомным группировками соответствуют свои уникальные ИК-спектры. Спектр определённого вещества отличается от спектров других веществ по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности в зависимости от структуры и природы вещества. Таким образом, ИК-спектры используются для качественного анализа химических соединений.

Также данный метод исследования применяют и для количественного анализа.

Для данного анализа в основном применяется Фурье-спектрометр.

В основе его действия лежит явление интерференции электромагнитного излучения.

В данном спектрометре поток ИК-излучения от источника преобразуется в параллельный пучок, а после этого делится на два луча с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй – на неподвижное. Лучи, отражённые от зеркал, возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Из-за приобретенной разности хода происходит интерференция лучей. В результате

интерференции получается сложная интерференционная картина, которые являются наложением интерферограмм. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. После этого сигнал поступает на компьютер, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы и получение спектра поглощения исследуемого образца [23].

#### 2.4 Метод измерения электрического сопротивления

Электрическое сопротивление – физическая величина, характеризующая противодействие постоянному току. Оно равно отношению напряжения к силе тока. Электрическое сопротивление зависит от состава, размеров, формы вещества, также от температуры.

Удельное сопротивление – электрическое сопротивление проводника единичной длины и единичной площади поперечного сечения [24].

Удельное сопротивление измерялось двух- или четырехточечным методом при помощи специальной установки.

Данная установка состоит из цилиндрической головки из электроизолирующего материала, закрепленного стальными зажимами. Экспериментальная установка представлена на рисунке 2.2.

Принцип действия данной установки заключается в следующем: исследуемый образец помещают в специальную форму для прессования, затем образец прессуют и пропускают через него электрический ток; при различном давлении измеряют электрическое сопротивление при помощи мультиметра (омметра). Верхний пуансон выступает в качестве верхнего электрода, а нижний пуансон – в качестве нижнего электрода.

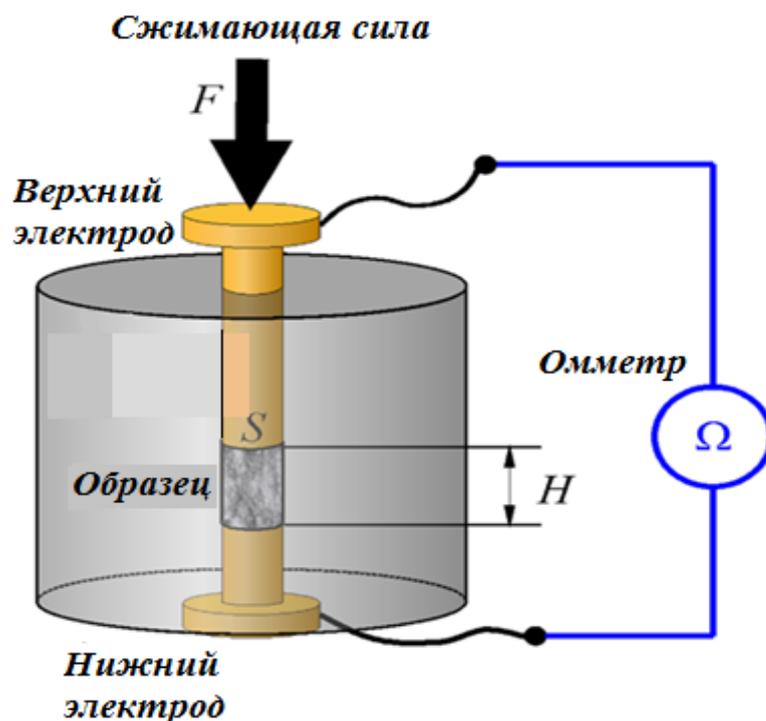


Рисунок 2.2 – Схема установки для измерения электросопротивления

## 2.5 Метод измерения эффекта Холла

Если металлическую пластинку, вдоль которой течет постоянный электрический ток, поместить в перпендикулярное к ней магнитное поле, то между параллельными току и полю гранями возникает разность потенциалов за счет смещения движущихся зарядов к одной из граней пластины  $U_H = \varphi_1 - \varphi_2$ . Данное явление называют эффектом Холла.

Эффект Холла объясняется электронной теорией. Схема эффекта Холла представлена на рисунке 2.3. В отсутствие магнитного поля ток в пластинке обуславливается электрическим полем  $E_0$ . Потенциал во всех точках каждой поверхности (сплошная линия) одинаков. Скорость упорядоченного движения электронов направлена противоположно вектору плотности тока  $j$ .

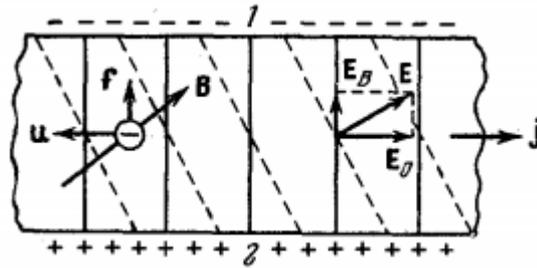


Рисунок 2.3 – Схема эффекта Холла

При включении магнитного поля каждый носитель оказывается под действием силы Лоренца, направленной вдоль стороны пластинки:

$$f = euB,$$

где  $e$  – абсолютная величина заряда электрона.

В результате у электронов появляется составляющая движения в направлении к верхней грани пластинки. У этой грани образуется избыток отрицательных, соответственно у нижней грани – избыток положительных зарядов. За счет этого возникает поле, поперечно  $j$ , которое называется полем Холла ( $E_H$ ). Поле Холла действует на движущиеся заряды с силой  $eE_H$ , противоположной силе Лоренца. Его величина будет расти до тех пор, пока эти силы не скомпенсируют друг друга.

Поле  $E_H$  складывается с полем  $E_0$  в результирующее поле  $E$ , повернутое на некоторый угол  $\varphi_H$  относительно  $j$ . Эквипотенциальные поверхности будут повернуты на угол  $\varphi_H$  относительно первоначального положения (пунктирные линии), поэтому на образце между точками 1 и 2 появиться разность потенциалов.

Напряжение, возникающее между ними можно найти следующим образом:

$$U_H = bE_H = \frac{1}{ne} bjB.$$

Таким образом постоянная Холла равна:

$$R = \frac{1}{ne}$$

Измерив постоянную Холла, можно найти концентрацию носителей тока (т.е. их число в единице объема) [25,26].

Для измерения на плоском образце произвольной формы применяют метод Ван-дер-Пау.

Для реализации этого метода требуются однородные по толщине образцы, имеющие четыре точечных омических контакта, расположенных по периметру на боковой поверхности пластины. Схема измерения эффекта Холла методом Ван-дер-Пау представлена на рисунке 2.4.

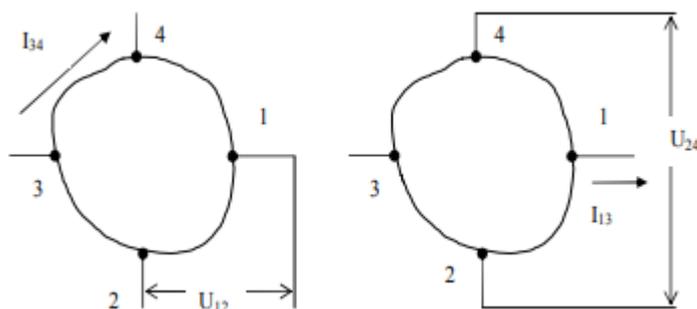


Рисунок 2.4 – Схема измерения эффекта Холла методом Ван-дер-Пау:

а – измерение удельного сопротивления; б – измерение коэффициента Холла

Основная особенность метода Ван-дер-Пау заключается в способе измерения удельного электрического сопротивления. Ток пропускается через два соседних контакта, а разность потенциалов измеряется между двумя другими.

Для определения удельного сопротивления  $R_{ho}$  необходимо измерить два сопротивления  $R(AB, CD) = \frac{I(CD)}{U(AB)}$ ;  $R(AD, BC) = \frac{I(AD)}{U(BC)}$ . Полученное Ван-дер-Пау выражение для  $R_{ho}$  имеет вид:

$$\text{Rho} = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R(AB, CD) + R(AD, BC)}{2} \cdot f\left(\frac{R(AB, CD)}{R(AD, BC)}\right),$$

где  $f\left(\frac{R(AB, CD)}{R(AD, BC)}\right)$  – поправочный коэффициент;  $d$  – размер образца в направлении магнитного поля.

Коэффициент Холла определяется выражениями:

$$R_H = \Delta R(AC, BD) \cdot \frac{d}{B}; R_H = \Delta R(BD, AC) \cdot \frac{d}{B},$$

где  $\Delta R(AC, BD) = \frac{\Delta U(BD)}{I(AC)}$ ;  $\Delta R(BD, AC) = \frac{\Delta U(AC)}{I(BD)}$  – изменения сопротивления  $R(AC, BD)$  и  $R(BD, AC)$ ;  $\Delta U(BD)$  и  $\Delta U(AC)$  – изменения напряжений  $U(BD)$  и  $U(AC)$ , вызванные магнитным полем;  $d$  – размер образца в направлении магнитного поля

Холловская подвижность

$$\mu_H = \frac{R_H}{\text{Rho}}.$$

Вывод по разделу два

В данном разделе описаны основные методы, применяемые для исследования свойства синтезируемых образцов (рентгенофазовый анализ; микроскопия; ИК-спектроскопия; измерение электросопротивления и эффекта Холла).

### 3 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Объект исследования и технические требования к исходным веществам

Объект исследования – углеродистый материал, полученный при термообработке среднетемпературного пека и меламина.

Технические требования, предъявляемые к среднетемпературному пеку по ГОСТ 1038-75 представлены в таблице 3.1 [27].

Таблица 3.1 – Технические требования к среднетемпературному пеку

Наименование показателя	Норма СТП
1. Внешний вид	Расплавленный или твердый в виде чешуек или гранул черного цвета
2. Температура размягчения, °С	67...75
3. Зольность, %, не более	0,4
4. Массовая доля воды (для пека в твердом виде), %, не более	4,01

По физико-химическим показателям меламина должен соответствовать требованиям и нормам по ГОСТ 7579-76, указанным в таблице 3.2 [28].

Таблица 3.2 – Технические требования к меламину

Наименование показателя	Норма меламина
1. Внешний вид	Белый мелкокристаллический порошок без посторонних включений
2. Массовая доля меламина, %, не менее	99,8
3. Массовая доля нерастворимых в воде веществ	Отсутствует
4. Массовая доля воды, %, не более	0,1
5. Массовая доля железа, %, не более	0,0005

Наименование показателя	Норма меламина
6. pH 2%-ного водного раствора	7,5...8,5
7. Зольность	Отсутствует

### 3.2 Подготовка образцов

Среднетемпературный пек измельчали в агатовой ступе и просеивали через сита с фракцией  $-0,25+0$  мм. Затем пек и меламин смешивали в определённых пропорциях. Для этого каждый компонент взвешивали на аналитических весах, смешивали в агатовой ступе и полученный порошок помещали в стеклянные склянки (заранее взвешенные). Общая масса образца составляет примерно 10 г.

В ходе работы подготовлено две серии по 11 образцов с различным содержанием пека и меламина. Компонентный состав образцов и их масса показаны в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав смесей для синтеза образцов

№ образца	Содержание компонента		Масса образца, г
	Пек, %	Меламин, %	
1	0	100	10,01
2	10	90	10,00
3	20	80	10,00
4	30	70	9,99
5	40	60	9,99
6	50	50	10,00
7	60	40	10,01
8	70	30	10,00
9	80	20	10,00
10	90	10	10,00

№ образца	Содержание компонента		Масса образца, г
	Пек, %	Меламин, %	
11	100	0	10,00
12	0	100	10,00
13	10	90	10,00
14	20	80	10,01
15	30	70	9,93
16	40	60	10,00
17	50	50	10,00
18	60	40	10,00
19	70	30	10,00
20	80	20	10,00
21	90	10	10,00
22	100	0	10,01

### 3.3 Термообработка образцов и результаты анализа потери массы образцов после термообработки

#### 3.3.1 Термообработка образцов

После подготовки полученные серии образцов подвергались термообработке.

Первую серию образцов 1...11 загрузили в стеклянных склянках, накрытых алюминиевой фольгой, в контейнер из нержавеющей стали, и поместили в муфельную печь. Их нагревали до 320 °С за 100 ч. и выдерживали в течение 100 ч. при той же температуре, а затем охлаждали. Образцы взвесили и из каждого отобрали пробы по 1...2 г. Отобранный материал исследовали различными методами. В таблице 3.4 указаны массы образцов (вместе со склянками) после термообработки до 320 °С до и после взятия пробы.

Таблица 3.4 – Масса образцов после термообработки до 320 °С

№ образца	Масса образца, г	
	до взятия пробы	после взятия пробы
1	8,255	7,177
2	7,997	7,141
3	7,938	6,883
4	7,555	6,805
5	7,654	6,615
6	9,397	6,564
7	9,068	7,81
8	9,003	7,44
9	8,979	7,754
10	8,971	7,79
11	9,551	8,129

После этого прокаленные образцы снова загрузили в печь и нагрели от 320 до 500 °С в течение 150 ч (до 450 °С в течение 100 ч и от 450 до 500 °С в течение 50 часов), затем охладили. Также взвесили и исследовали различными методами анализа. В таблице 3.5 указаны массы образцов после термообработки до 500 °С.

Таблица 3.5 – Масса образцов после термообработки до 500 °С

№ образца	Масса образца, г
1	5,274
2	5,59
3	5,24
4	5,164
5	5,133
6	4,937

№ образца	Масса образца, г
7	5,458
8	5,492
9	5,184
10	6,493
11	6,72

Вторую серию накрыли медной фольгой и загрузили в печь. Образцы готовили аналогичным образом, исключив выдержку при 320 °С и дополнительно нагревали от 500 до 950 °С в течение 8 ч. В таблице 3.6 указаны массы образцов после термообработки до 950 °С.

Таблица 3.6 – Масса образцов после термообработки до 950 °С

№ образца	Масса образца, г
12	0
13	0,81454
14	1,74477
15	2,78051
16	3,77797
17	4,19158
18	4,70204
19	5,00013
20	5,66152
21	6,48857
22	6,75031

Общая схема проведения термообработки представлена на рисунке 3.1.

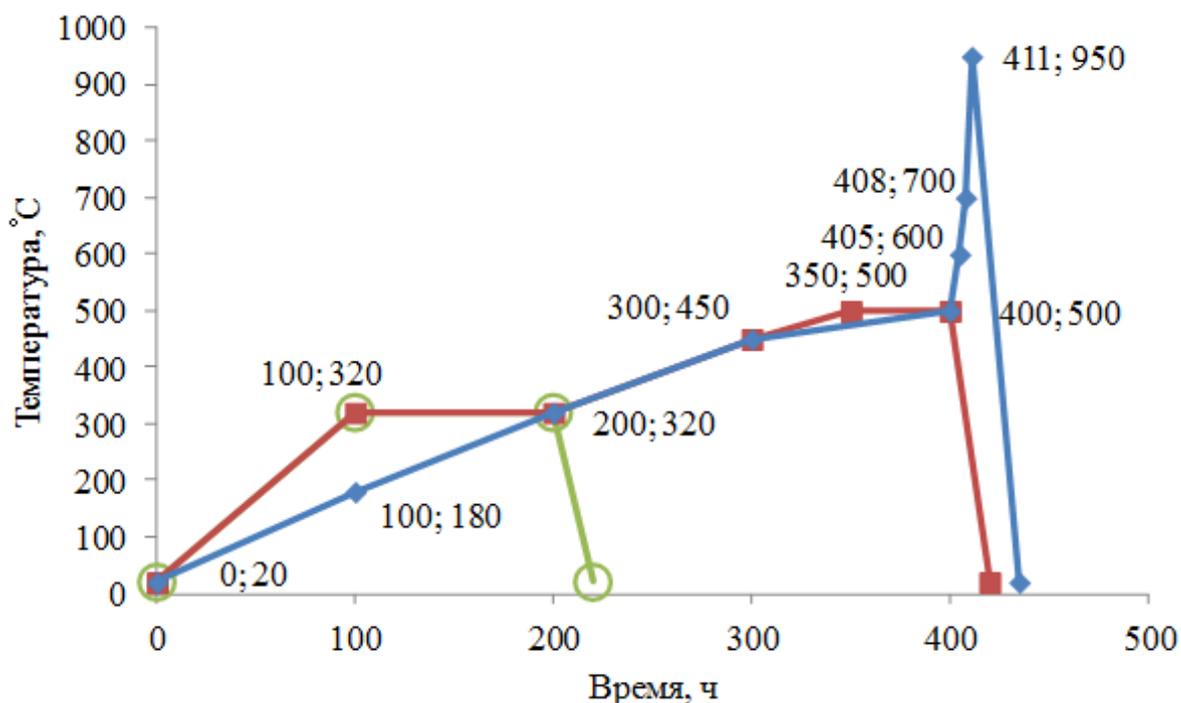


Рисунок 3.1 – Схема термообработки образцов:

зеленая – прокаливание до 320 °C; красная – до 500 °C; синяя – до 950 °C

### 3.3.2 Анализ потери массы

#### 3.3.2.1 Первая серия образцов

После нагрева до 320 °C образцы, содержащие более 60 % пека заметно оплавившись, а с содержанием пека 0...60 % внешне не изменились. Никакой из образцов не вытек, но в процессе нагрева склянка с образцом, содержащим 50 % пека и меламина треснула (потеря массы при этом незначительная).

Рентгенофазовый анализ показал, что при длительном нагреве и выдержке при 320 °C изменения массы образцов незначительны. Это объясняется тем, что, несмотря на литературные данные о начале разложения меламина 320...360 °C, при данных условиях нагрева меламина не разлагается, а претерпевает полное превращение в ряд более тяжелых продуктов поликонденсации, предположительно в комплексные соединения мелам-мелем и меламина-мелем. Остаток массы чистого меламина после 320 °C составил 82,5 масс. %, что меньше ожидаемой величины 86,50 масс. % для образования мелема по реакции, представленной на рисунке 3.2.

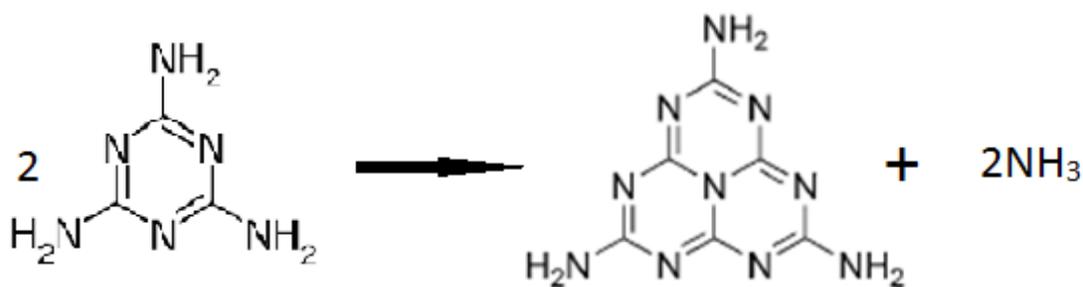


Рисунок 3.2– Получение мелема из меламина

Это может быть объяснено возгонкой 4...8 масс. % меламина и его производных, учитывая, что рентгенофазовый состав соответствует смеси аддуктов меламина и мелема.

На рисунке 3.3 показано изменение массы образцов после термообработки до 320 °С.

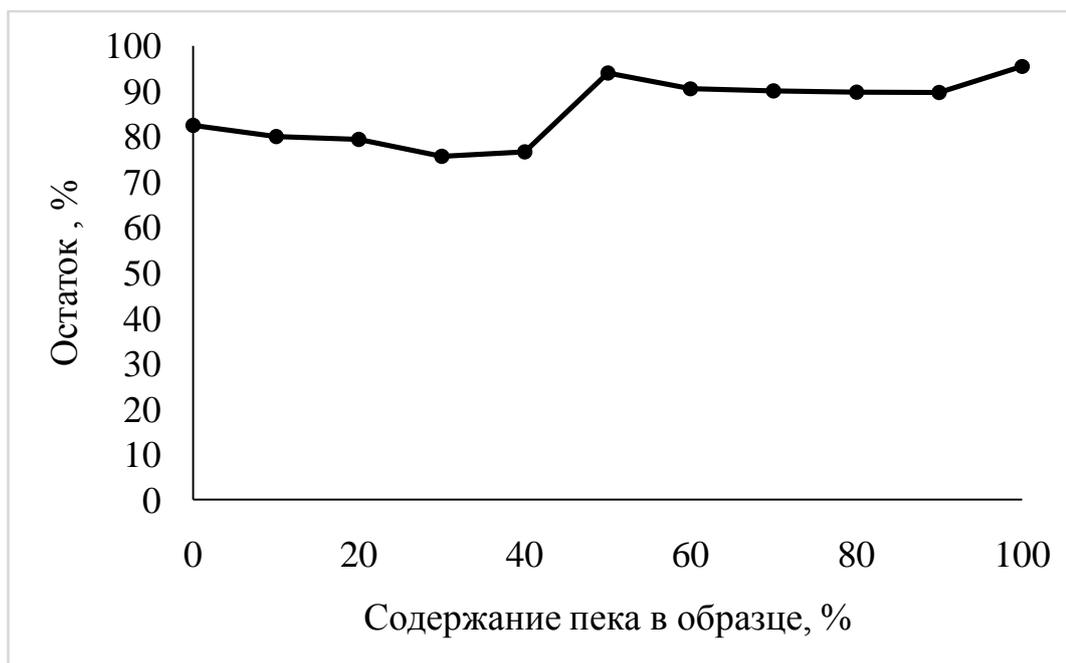


Рисунок 3.3 – Изменение массы образцов после термообработки до 320 °С

После нагрева до 500 °С все образцы оплавались. Почти все образцы в данном случае теряют примерно одинаковое количество летучих веществ (примерно 30-40 % массы). Таким образом, потеря массы за счет выхода летучих компонентов

пека примерно равна выходу аммиака при поликонденсации меламина. Чистый меламина имеет после 500 °С остаток 53 масс. %, что намного меньше теоретического значения 72,99 масс. % для реакции представленной на рисунке 3.4 (а).

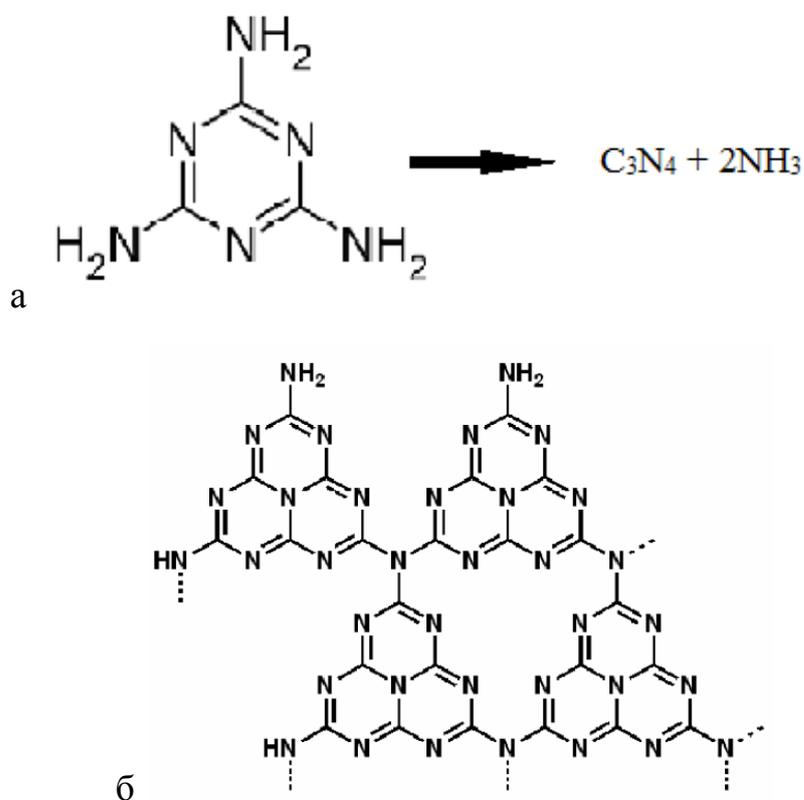


Рисунок 3.4 – Образование нитрида углерода из меламина:

а – уравнение реакции, б - модель структуры графитоподобного нитрида углерода

Это может быть объяснено возгонкой 7...15 масс. % меламина и его производных при термообработке от 20 °С до 500 °С

На рисунке 3.5 показана потеря массы образцов после термообработки до 500 °С относительно 20 °С (сплошная) и 320 °С (пунктир).

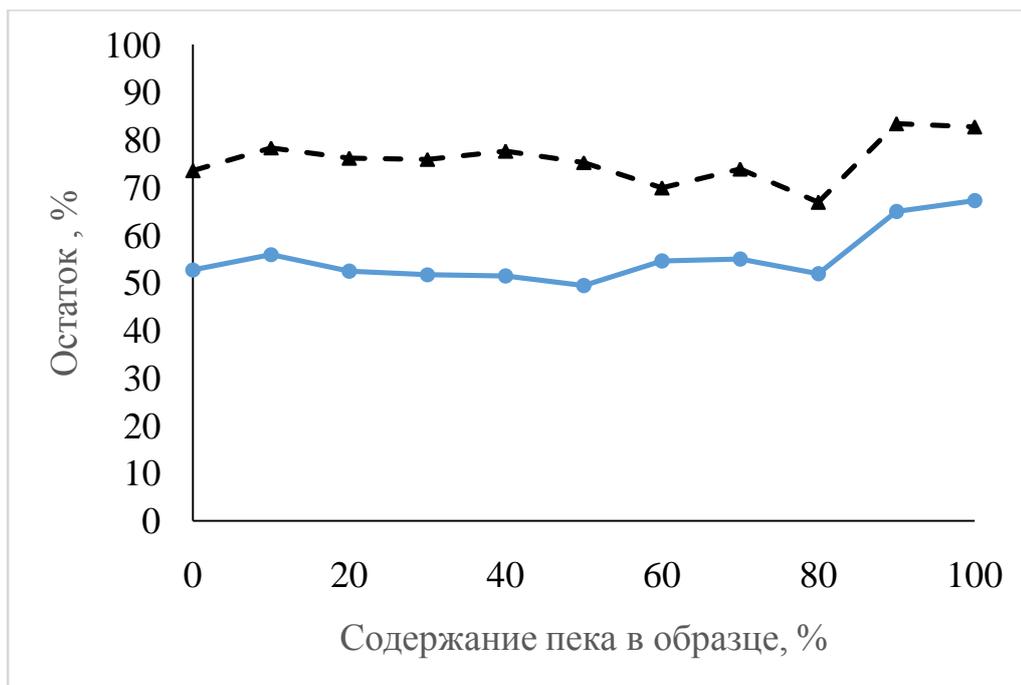


Рисунок 3.5 – Изменение массы образцов после термообработки до 500 °С

### 3.3.2.2 Вторая серия образцов

В данном случае была исключена выдержка при 320 °С, потому что при данной температуре образцы не претерпевают изменений. Нагрев до 500 °С проводился медленно для снижения вспенивания жидкого пека газообразными продуктами, формирования более упорядоченных и крупных областей мезофазы и более равномерного распределения азотсодержащих фрагментов в структуре пека. Нагрев от 500 °С до 950 °С был проведен за 8 ч, поскольку при столь высоких температурах окисление защитной углеродной засыпки диффундирующим через каолиновую вату воздухом происходит слишком быстро и необходимо избежать полного окисления засыпки, и предотвратить начало окисления образцов.

На рисунке 3.6 представлен график изменения массы образцов после термообработки до 950 °С.

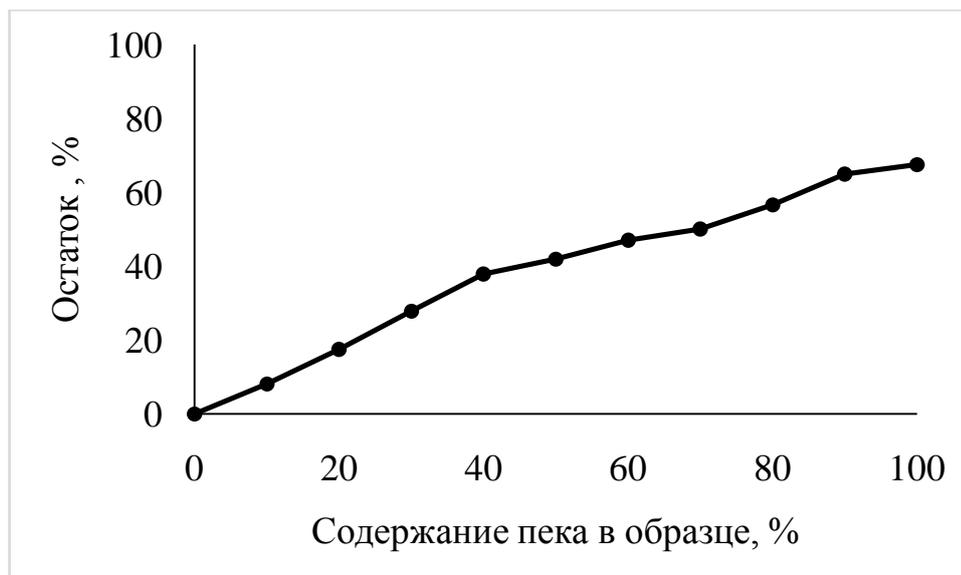


Рисунок 3.6 – Изменение массы образцов после термообработки до 950 °С

По графику изменения массы образцов после термообработки до 950 °С видно, что углеродный материал с большим исходным содержанием меламина теряют больший процент массы. Мы считаем, что основной вклад в потерю массы вносит разложение меламина и улетучивание газообразных продуктов распада.

### 3.4 Изучение фазового состава образцов

Дифракцию рентгеновских лучей проводили на порошковом дифрактометре RigakuUltimaIV.

Пробу образца перемололи в агатовой ступе, нанесли на пластинку и поместили в дифрактометр.

По данным рентгенофазового анализа образцы после термообработки до 500 °С образуют в зависимости от содержания пека различные вещества:

- 1) образцы, содержащие 50...100 % пека, образуют твердый раствор на основе графита; при этом в данных образцах отсутствуют характерные пики  $C_3N_4$ ;
- 2) образец, не содержащий пека (100 % меламина), образует чистый  $C_3N_4$ ;
- 3) образцы, содержащие 10...40 % пека, образуют как твердый раствор на основе графита, так и  $C_3N_4$ .

Оптическая микроскопия подтвердила наличие черной углеродной массы в образцах, содержащих 50...100 масс. % пека, и светло-желтых хлопьев  $C_3N_4$  в образцах, содержащих 10...40 масс. % пека (в соответствии с результатами рентгенограммы).

Дифрактограммы, содержащие перекрывающиеся пики двух фаз, разделялись на отдельные пики. Положение пика  $C_3N_4$  идентично для всех двухфазных образцов и составляет 27,53...27,58  $2\theta$ , совпадающих с пиком чистого  $C_3N_4$ . Положение пика графита остается в узком интервале 25,2...25,9  $2\theta$  для всех твердых растворов независимо от содержания пека в образце. Это означает, что межплоскостное расстояние графита, допированного азотом, остается независимым от концентрации N [29].

Характерный пик  $C_3N_4$  отсутствует в дифрактограммах образцов, содержащих 50...100 масс.% пека. Рентгенофазовый анализ позволяет предположить, что атомы азота распределены случайным образом в графеновых листах.

На рисунке 3.7 представлена рентгенограмма образцов после термообработки до 500 °С.

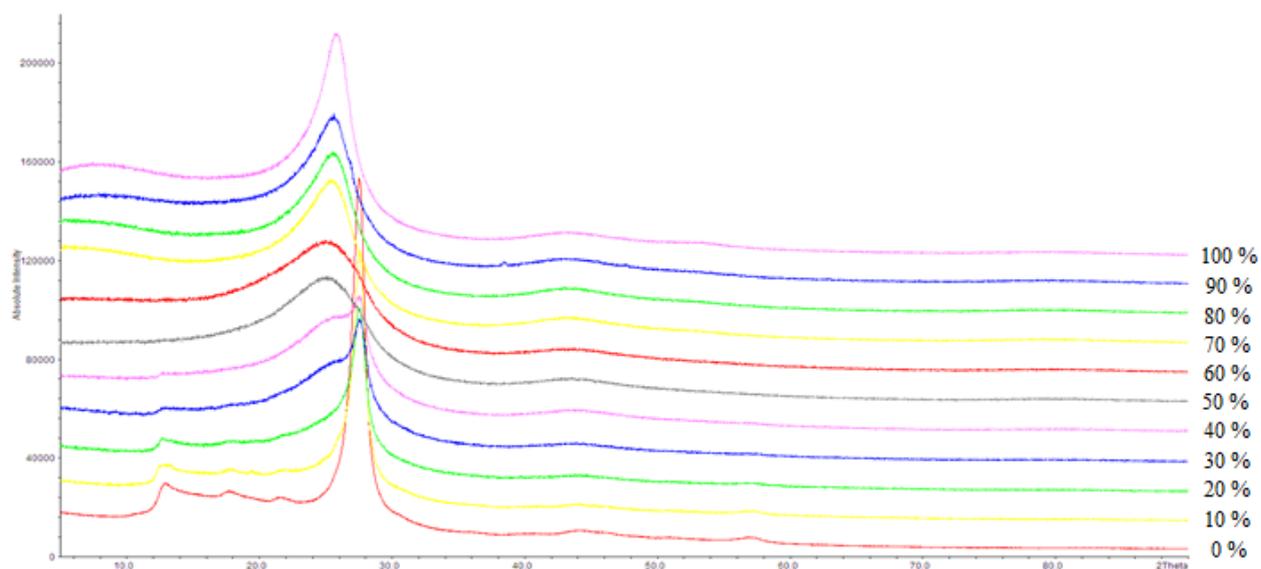


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы образцов после термообработки образцов при температуре 500 °С (Проценты указывают на массовое содержание пека)

Полуширина (FWHM) графитовых пиков, измеряемая по дифрактограмме, линейно возрастает от 4,7 до 7,6  $2\theta$  с увеличением содержания пека, что соответствует размеру кристаллов графита в направлении оси с от 1.1 до 0.7 нм. Полуширина пиков соответствующих  $C_3N_4$  не изменяется с составом образца.

Рентгенофазовый анализ образцов, нагретых до 950 °С показал, что все графитовые пики находятся под меньшим углом чем при 500 °С, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния. Одновременно с этим полуширина всех графитовых пиков становится больше, что указывает на более неупорядоченную структуру образцов.

### 3.5 Изучение морфологии образцов и их элементный состав

Изучение морфологии проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа JeolJSM-7001F.

Исследования морфологии образцов после термической обработки до 500 °С показали постепенное изменение структуры материала: переход от рыхлых хлопьев  $C_3N_4$  в макропористый твердый раствор, а затем – в плотный слоистый графит. Слоистая графитовая морфология указывает на образование мезофазы смолы при нагревании.

Исследование морфологии образцов после прокаливании при 950 °С показало аналогичные изменения структуры, что и у образцов, прокаливавшихся при 500 °С.

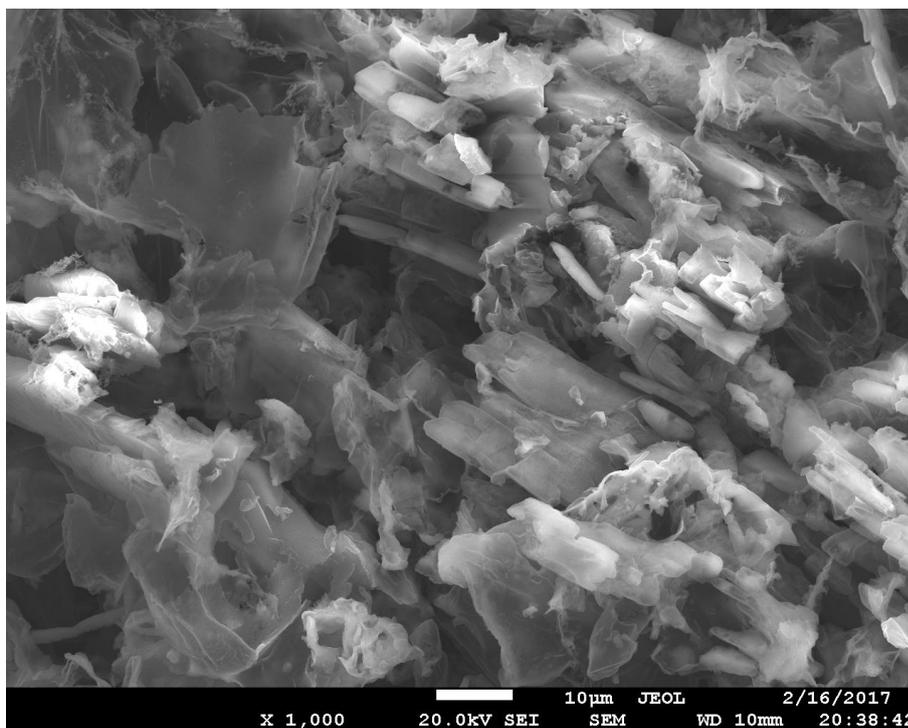


Рисунок 3.8 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 10 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

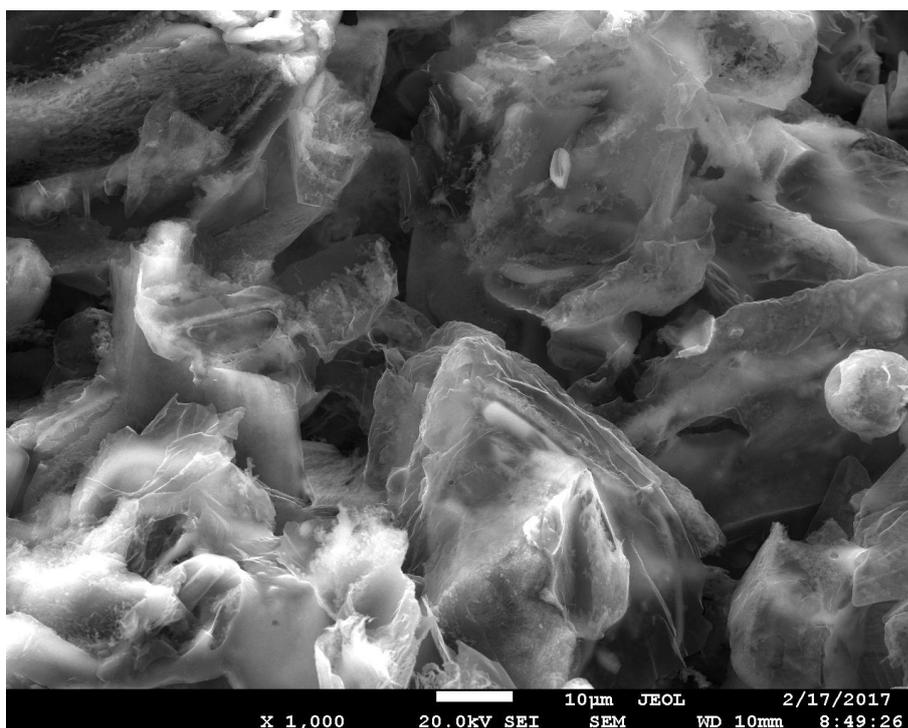


Рисунок 3.9 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 20 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

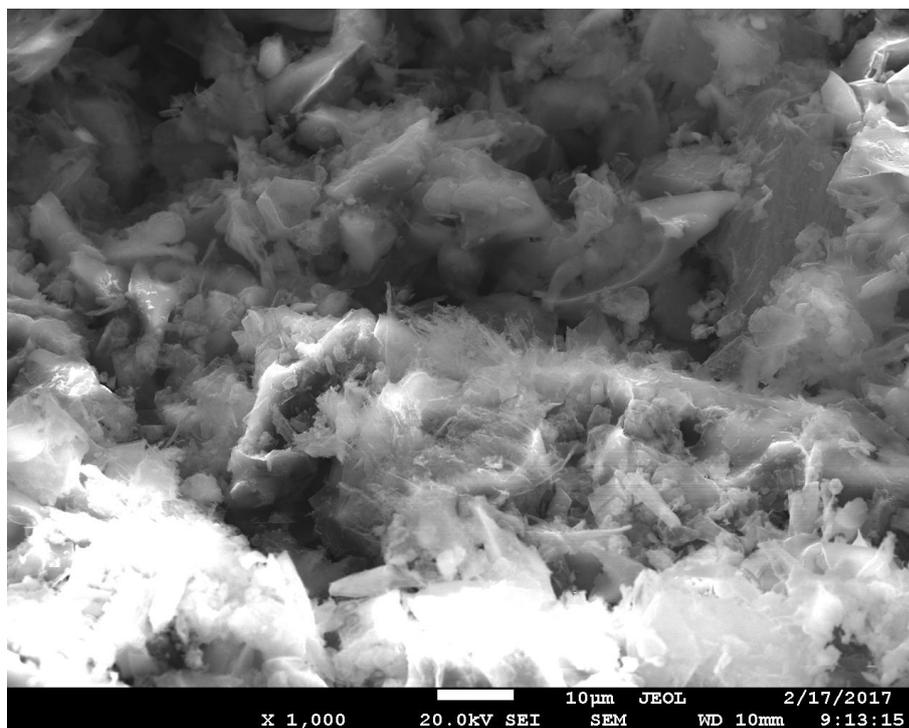


Рисунок 3.10 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 30 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

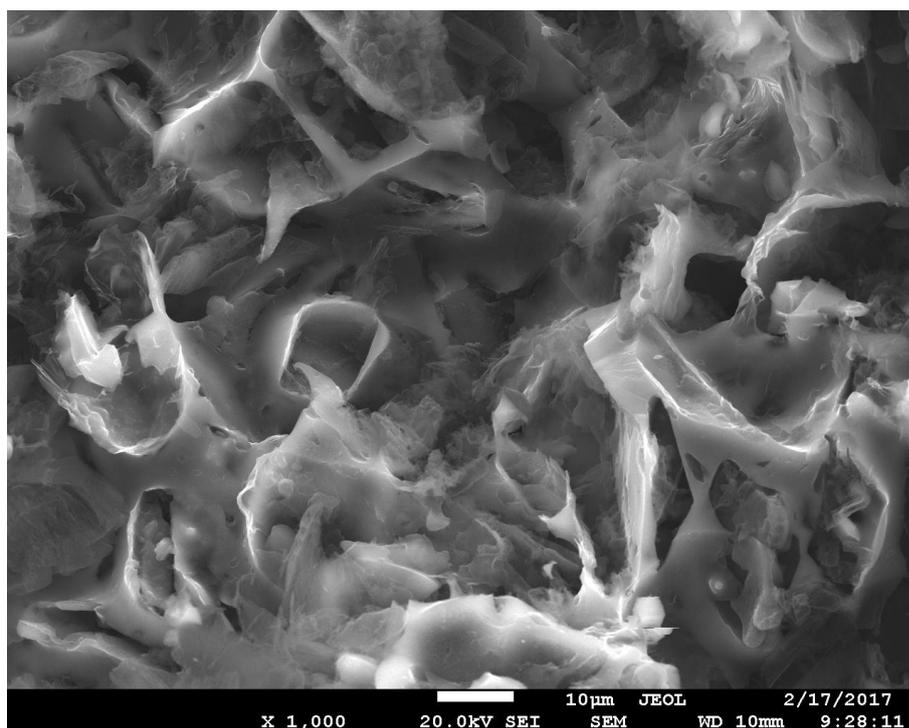


Рисунок 3.11 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 40 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

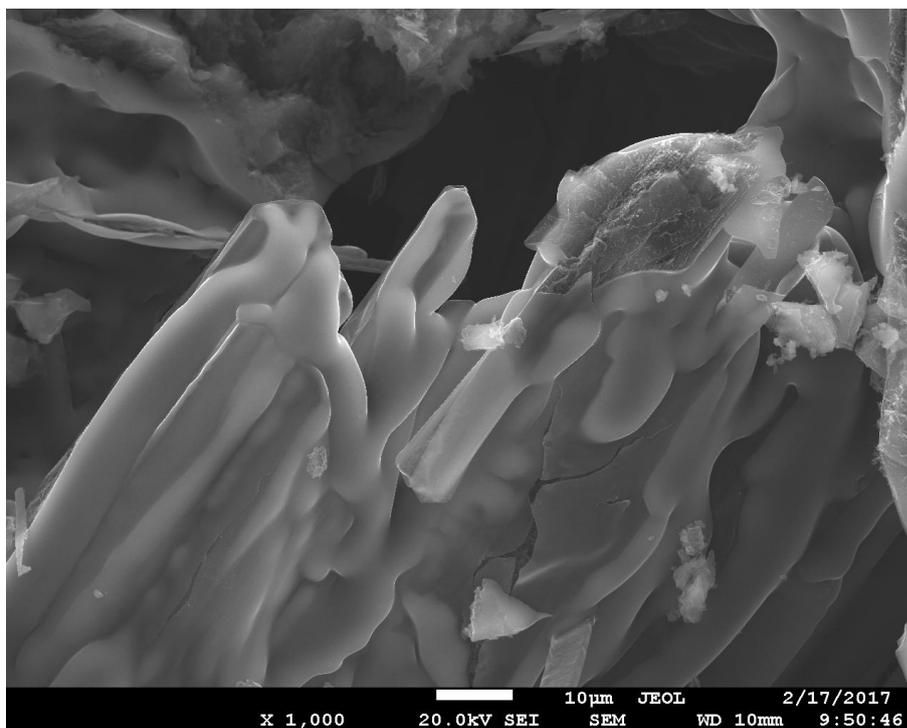


Рисунок 3.12 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 50 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

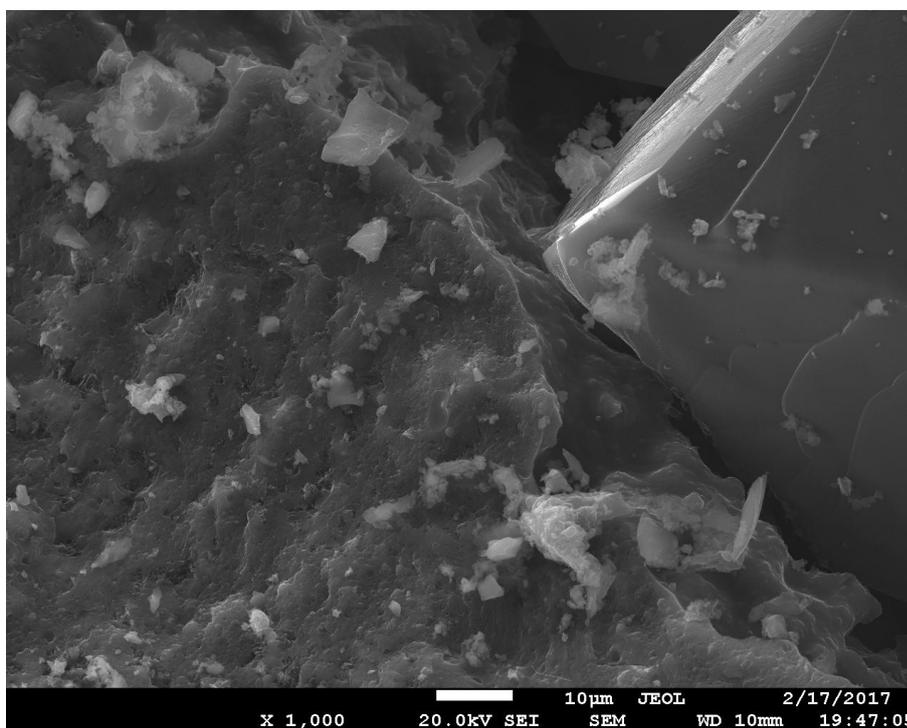


Рисунок 3.13 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 60 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

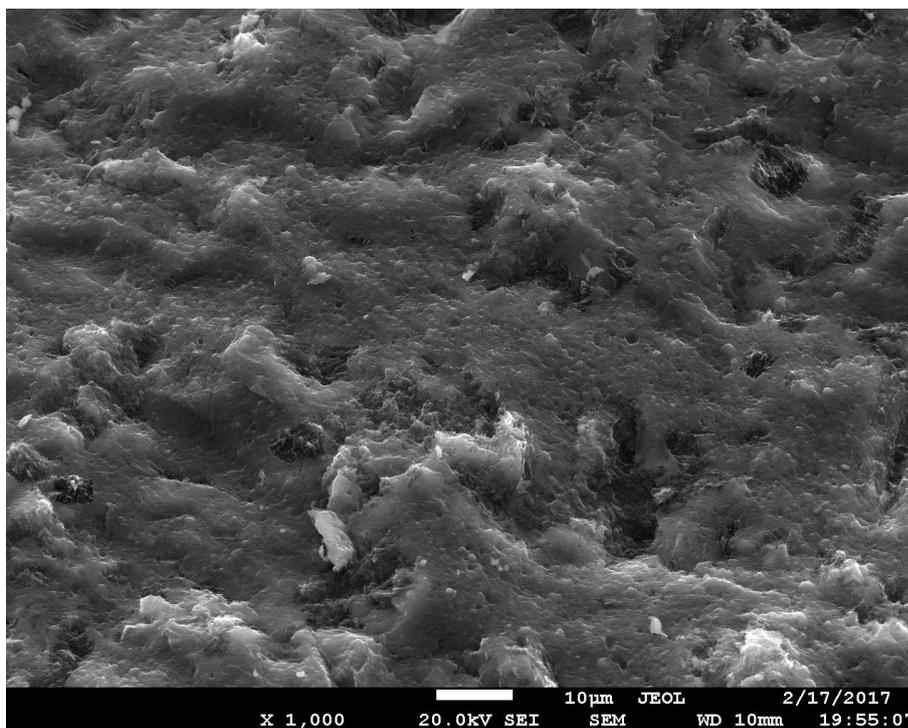


Рисунок 3.14 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 70 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

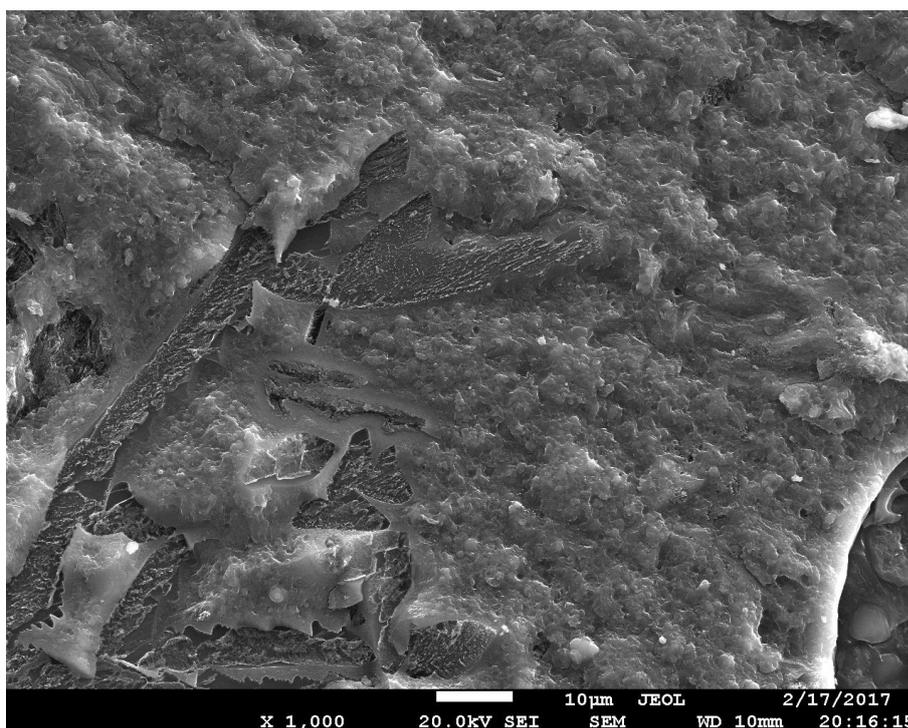


Рисунок 3.15 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 80 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

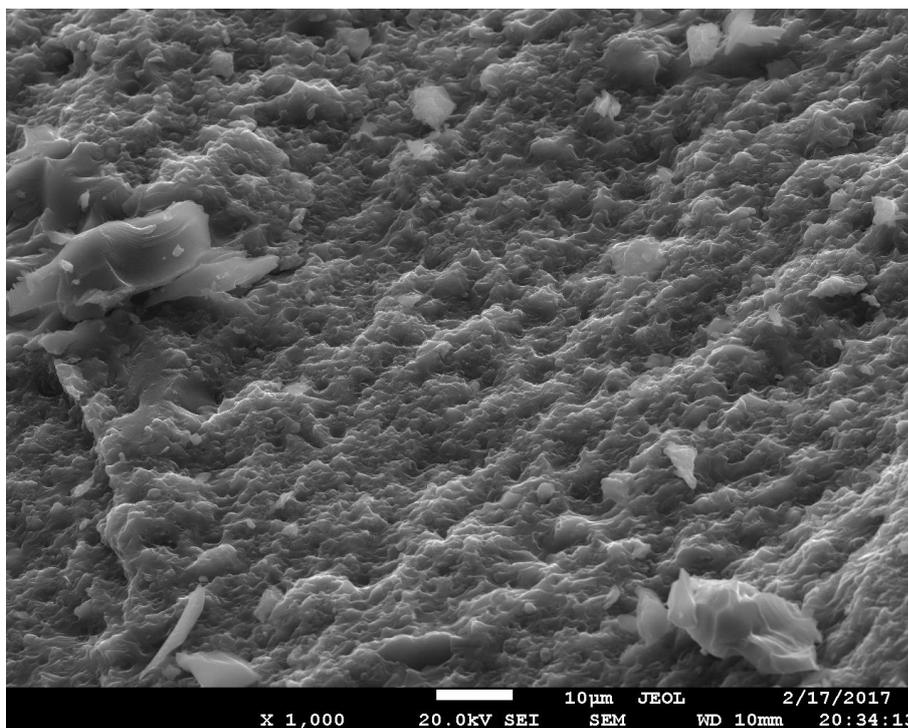


Рисунок 3.16 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 90 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

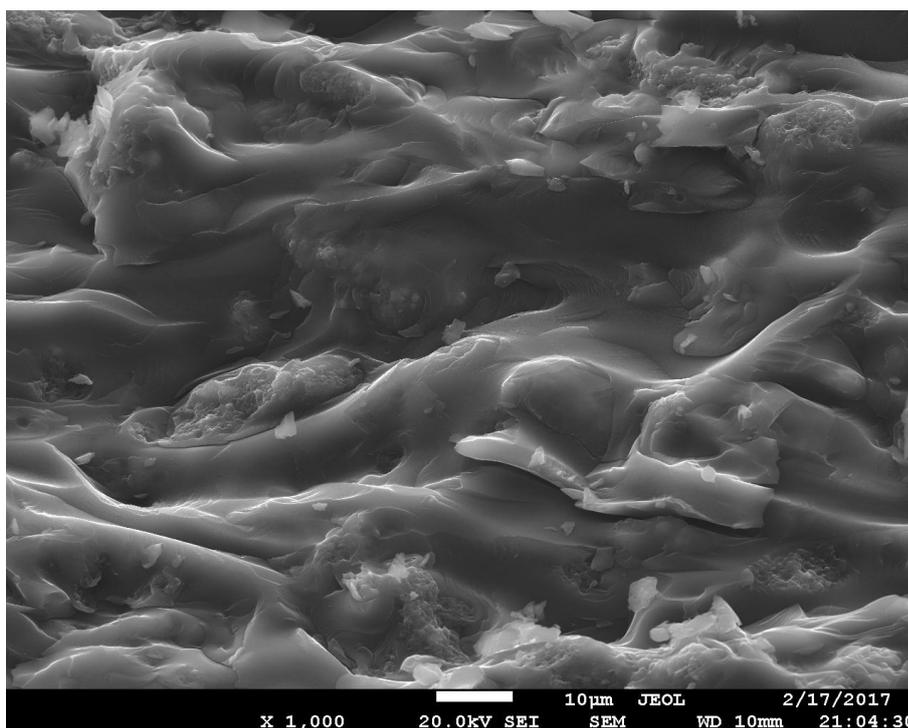


Рисунок 3.17 – Морфология образца, полученного из смеси с содержанием пека 100 % после термообработки до 500 °С, при увеличении  $\times 1000$

Массовое содержание С, N, O, Na и S в образцах измерялось методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии. Примерное содержание элементов в образце представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Содержание С, N, O, Na, S в образцах, прокаленных при температуре 500 °С

Пек, %	С	N	O	Na	S
0	39,14*	60,86*	-	-	-
0	38,3	61,4	0,2	0,01	0,01
50	64,8	32,5	2,5	0,02	0,09
100	94,4	-	5,4	0,03	0,15

\* – теоретическое значение для  $C_3N_4$

Из таблицы 3.7 видно, что примеси O, Na, S поступают из пека и их количество линейно увеличивается с увеличением содержания пека. Линейное изменение содержания N в образцах согласуется с линейным изменением массы образца после 500 °С от 60 % масс. % для чистого меламина до 64...79 масс. % в образцах, содержащих пек.

Состав материалов по содержанию С, H и N был дополнительно исследован более точным методом сжигания (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Массовое содержание С, H, N в образцах при термообработке до 500/950 °С

Содержание пека, %	С	H	N
0	35,3	1,78	62,0
50	73,0/89,0	1,64/0,58	22,4/6,88
60	82,0	2,07	13,8
70	87,5	2,29	7,90
80	90,6	2,51	4,20

90	92,0	2,91	2,56
100	93,8	2,52	1,41

После прокаливания до 950 °С массы всех образцов, имеющих 10...90 масс. % меламина, имеют некоторую избыточную массу, что указывает на возможное присоединение Ni/или С из меламина.

### 3.6 Исследование образцов ИК-спектроскопией

Изучение образцов ИК-спектроскопией проводилось с помощью FTIR-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S.

Небольшое количество образца смешивали с KBr в агатовой ступе, полученную массу загружали в пресс-форму и прессовали. Полученную таблетку помещали в спектрометр и проводили измерение. Результаты ИК-спектроскопии представлены на рисунке 3.18.

ИК-спектры заметно изменяются при содержании пека в исходной смеси 0...40 и 50...100 %. Образцы с содержанием пека 50...100 % не имеют явно выраженных пиков  $C_3N_4$  на ИК спектре. Характерный пик  $C_3N_4$ , находящийся при длине волны  $806\text{ см}^{-1}$ , отсутствует в спектрах образцов твердых растворов азотом.

Из результатов ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в твердых растворах графита отсутствуют большие области упорядоченных атомов N. Таким образом, ИК-спектроскопия показывает, что атомы N распределены случайным образом в твердых растворах.

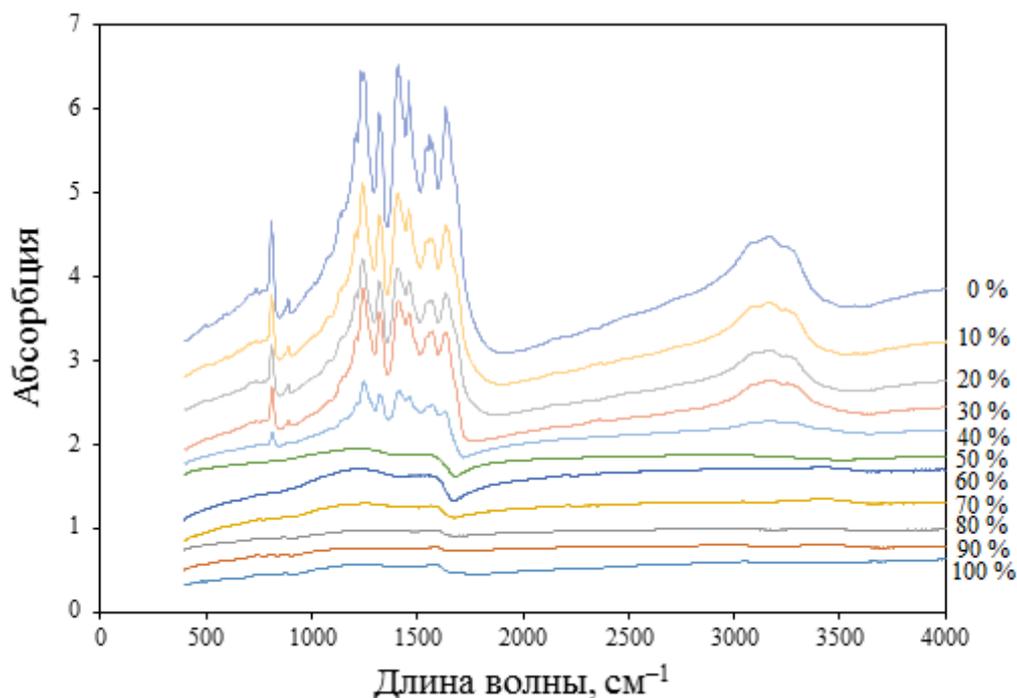


Рисунок 3.18 – ИК-спектрограммы образцов после термообработки при 500 °С (Кривые сверху вниз – образцы, содержащие 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 масс. % пека)

### 3.7 Исследование электросопротивления образцов

Порошкообразные образцы массой 17 мг помещались в корундовую пресс-форму между стальными пуансонами диаметром 4 мм; на которую воздействовали нагрузкой, возрастающей от 200 до 1500 кг; при этом при помощи мультиметра измеряли сопротивление [31].

Сопротивление образцов после обработки при 500 °С измеряли двухточечным методом, а для образцов после обработки при 950 °С – четырехточечным. На рисунках 3.19 представлены схемы двухточечного (а) и четырехточечного (б) методов.

Диапазон значений двухточечного метода – от 0,5 до  $10^{11}$  Ом, а четырехточечного – от 0,01 до 100 Ом. Поэтому удельное сопротивление образцов, термообработанных при 950 °С измерялось четырехточечным методом (значения удельного сопротивления образцов изменяется от 0,08 до 1,07 Ом).

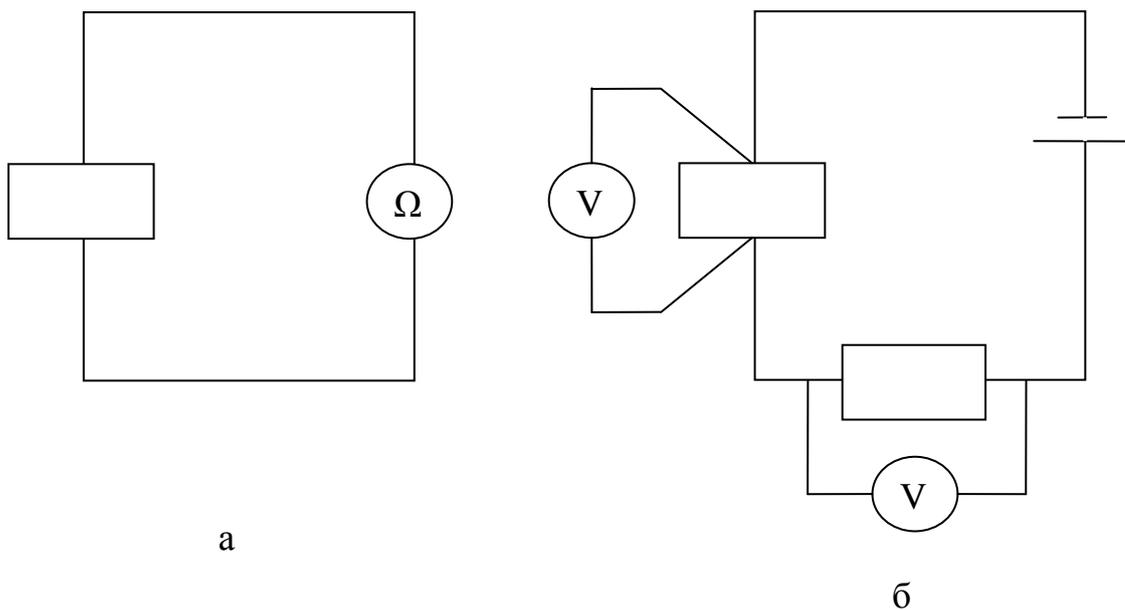


Рисунок 3.19 – Схема двухточечной (а) и четырехточечной (б) установок

Представленное на рисунке 3.20 удельное сопротивление рассчитывали для нагрузки 1000 кг, используя толщину таблеток, измеренную после снятия нагрузки.

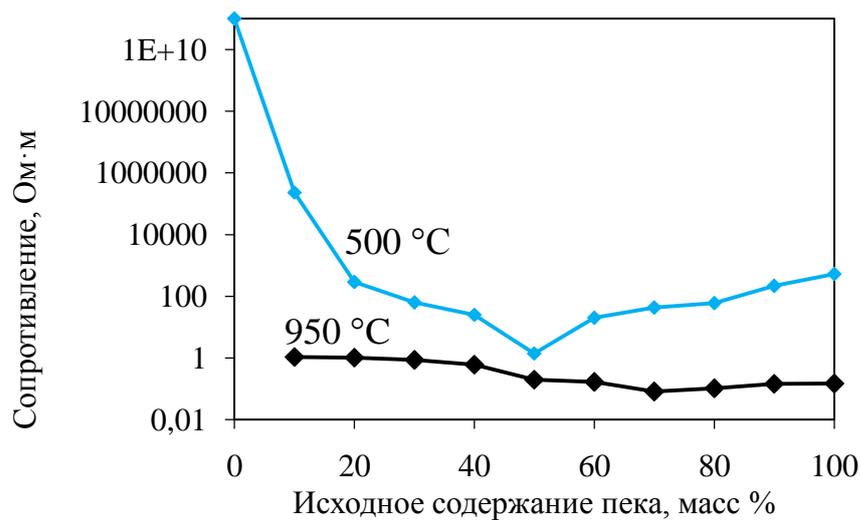


Рисунок 3.20 – Удельное сопротивление образцов после термообработки при 500 и 950 °C

Растрескивание таблеток при снятии нагрузки приводило к погрешности в измерении толщины таблеток (0,1...0,3 мм) и, следовательно, удельного сопротивления.

Электросопротивление образцов после термообработки 500 °С имеет минимальное значение для образца, содержащих 50 % пека. Эта концентрация соответствует максимальной растворимости азота в графитоподобном углероде.

Дальнейшее прокаливание образцов до 950 °С уменьшает содержание N во всех образцах, и разница электрического сопротивления между образцами снижается. Сопротивление всех проб после обработки до 950 °С колеблется в пределах 0,07...1,1 Ом·м. Содержание азота в образцах после прокаливания до температуры 950 °С остается на уровне 1...5 масс.% азота, независимо от исходного содержания азота [32-37]. Измеренное значение сопротивления графитоподобного C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет около 10<sup>11</sup>, что близко к измеренному ранее значению [38].

Значительное влияние на электросопротивление образцов оказывает тип атомов азота в структуре графита. Известно, что в графите существуют три основные формы допирующих атомов азота: графитоподобный (четвертичный), пиридиноподобный и пирролоподобный азот (Рисунок 3.21) [39].

Каждый тип N влияет на электронные транспортные свойства допированного материала по-разному. Графитоподобный N создает проводимость n-типа, сохраняя высокую подвижность носителей заряда из-за отсутствия образования дефектов решетки при прямом замещении и, таким образом, эффективно увеличивает электропроводность графита, тогда как пиридиновый и пиррольный N работает как слабый p-донор [37,39]. Прокаливание графита, допированного азотом, при температурах выше 500 °С усиливает превращение пиридиноподобного азота в графитоподобный.

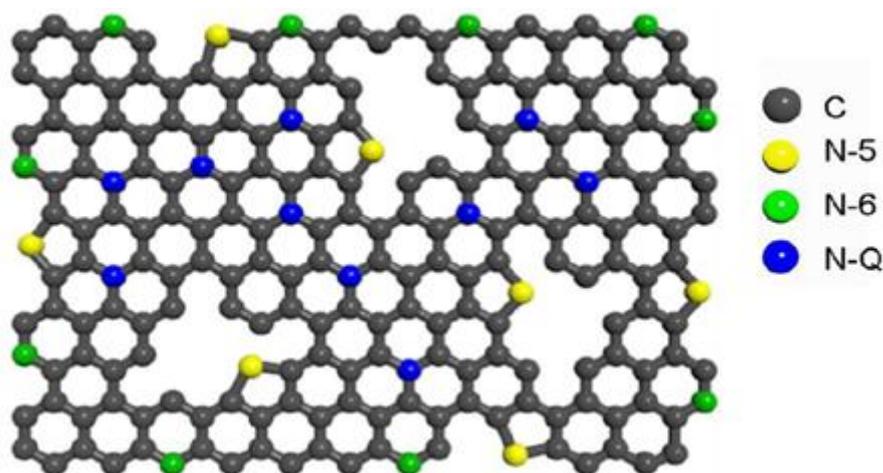


Рисунок 3.21 – Структура графита с различными типами внедренных атомов азота при содержании 14 масс. %N:

синий – графитоподобный; зеленый – пиридиноподобный; желтый – пирролоподобный

Литературные данные по электропроводности углеродных материалов, допированных азотом, дают противоречивые результаты.

В одной из работ сообщалось о получении аморфного материала при помощи лазерной абляции графита в атмосфере смеси  $N_2$  и He [40]. Удельное сопротивление полученного материала с 35 масс. % N составляет  $2 \cdot 10^5$  Ом·м при 523 °С, что намного выше, чем удельное сопротивление наших материалов. В отличие от наших результатов, увеличение содержания N в аморфном углероде увеличило его удельное сопротивление.

В другой статье удельное сопротивление углеродных нановолокон с 0; 1,7; 3,1 и 8,2 масс. % N, полученных из газообразного этилена и аммиака при 550 °С в течение 1 ч, было минимальным при 3,1 масс. % N [42]. Аналогично, минимальное удельное сопротивление в распыленных магнетроном пленках, полученных при 127 °С, наблюдается при 12 ат. % N [41]. В этих двух случаях образцы были получены при относительно низких температурах и/или за короткое время. По этим причинам в них было найдено высокое количество неустойчивых групп, таких как  $-C \equiv N$ -группы, которые действуют вместе с пиридиноподобным и

пирролоподобным N какр-допанты и увеличивают при этом удельное сопротивление [40, 41].

В более ранних работах сообщалось о графитоподобных твердых растворах с 0...8,6 % N, полученных при 800 °С из феназина в потоке Ar. Удельное сопротивление составляло примерно 0,25 Ом·м, что близко к нашим результатам.

Для многослойных углеродных нанотрубок, выращенных при 850 °С, [43,44,45] и графена [46,47] наблюдался аналогичный нашему эффект снижения сопротивления с повышением содержания азота. Противоположное поведение наблюдалось в аморфных пористых углеродных материалах, допированных азотом, полученных термолизом меламина-фурановой смолы при 900 °С. Удельное сопротивление в данном случае повышалось от 0,011 до 0,023 Ом·м с увеличением концентрации N от 0 до 12,6 масс. %.

В результате анализа полученных экспериментальных данных и известных работ можно сделать вывод о том, что влияние содержания азота на удельное сопротивление образцов зависит от многих параметров: концентрации N, структурной формы (графитоподобная, пиридиноподобная, пирролоподобная), упорядоченности атомов углерода. Каждый из этих параметров зависит от типа исходного вещества, температуры и продолжительности синтеза, что приводит к различным свойствам материала. Например, у аморфных материалов с увеличением содержания N повышается сопротивление или оно проходит через минимум [40,41,42,48], а у хорошо упорядоченных – монотонно снижается с повышением концентрации N [43,44,49], что согласуется с нашими измерениями.

### 3.8 Исследование эффекта Холла

#### 3.8.1 Общие сведения

Эффект Холла исследовался при помощи метода Ван-дер-Пау на порошкообразных образцах, нанесенных на текстолитовую подложку в виде тонкого слоя. Порошкообразная форма применялась, поскольку большинство образцов невоз-

можно получить в форме монолитных пластин. Подложка имела четыре медных контакта по углам квадрата с расстоянием между ребрами 4 мм. Слой порошка наносился в виде пасты на основе этанола так, чтобы покрыть медные контакты площадью  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Толщина высушенного слоя составляла  $0,3 \dots 0,5 \text{ мм}$ . Для расчета коэффициента Холла и подвижности электронов измерялись характеристики тока (сила тока и падение напряжения), пропускаемого через ребра или диагонали порошкообразного образца в соответствии с методом Ван-дер-Пау.

Схема установки представлена на рисунке 3.22.

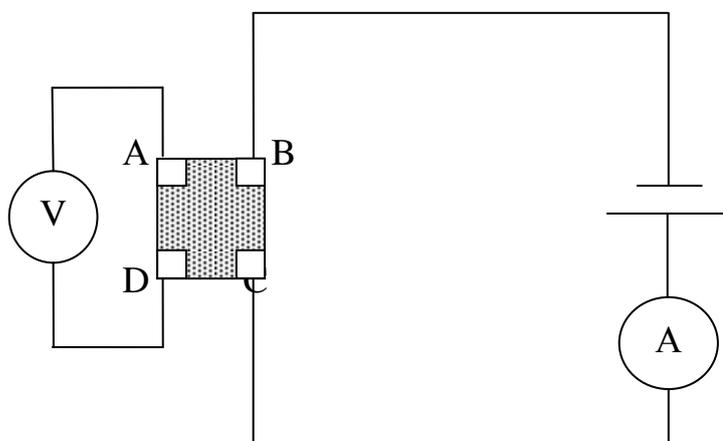


Рисунок 3.22 – Общая схема установки для случая измерения сопротивления Холла. А, В, С, D – контакты на углах порошкообразного образца

### 3.8.2 Ход измерения

- 1) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на ребро АВ и измерили мультиметром падение напряжения  $U(CD)$ .
- 2) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на ребро ВС и измерили мультиметром падение напряжения  $U(AD)$ .
- 3) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на ребро CD и измерили мультиметром падение напряжения  $U(AB)$ .
- 4) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на ребро AD и измерили мультиметром падение напряжения  $U(BC)$ .
- 5) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на диагональ AC и измерили мультиметром падение напряжения  $U(BD)$ .

6) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на диагональ  $BD$  и измерили мультиметром падение напряжения  $U(AC)$ .

7) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на диагональ  $CA$  и измерили мультиметром падение напряжения  $U(DB)$ .

8) Ток ( $U = 5 \text{ В}$ ) подавали на диагональ  $DB$  и измерили мультиметром падение напряжения  $U(CA)$ .

По полученным данным рассчитали сопротивление, коэффициент и подвижность Холла.

### 3.8.3 Методика расчета

#### 1) Расчет сопротивления Холла

$$R(AB, CD) = \frac{I(CD)}{U(AB)}; R(AD, BC) = \frac{I(AD)}{U(BC)}$$

$$\begin{aligned} R_{\text{ho}} &= \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R(AB, CD) + R(AD, BC)}{2} \cdot f\left(\frac{R(AB, CD)}{R(AD, BC)}\right) = \\ &= \frac{\pi \cdot 0,04}{\ln 2} \cdot \frac{R(AB, CD) + R(AD, BC)}{2} \cdot 0,99, \end{aligned}$$

где  $f\left(\frac{R(AB, CD)}{R(AD, BC)}\right)$  – поправочный коэффициент;  $d$  – размер образца в направлении магнитного поля.

#### 2) Коэффициент Холла

Коэффициент Холла определяется выражениями:

$$R_H = \Delta R(AC, BD) \cdot \frac{d}{B}; R_H = \Delta R(BD, AC) \cdot \frac{d}{B},$$

где  $\Delta R(AC, BD) = \frac{\Delta U(BD)}{I(AC)}$ ;  $\Delta R(BD, AC) = \frac{\Delta U(AC)}{I(BD)}$  – изменения сопротивления  $R(AC, BD)$  и  $R(BD, AC)$ ;  $\Delta U(BD)$  и  $\Delta U(AC)$  – изменения напряжений  $U(BD)$  и  $U(AC)$ , вызванные магнитным полем;  $d$  – размер образца в направлении магнитного поля

### 3) Холловская подвижность

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho_{ho}}$$

Результаты расчетов занесли в таблицу 2.9.

Таблица 3.9 – Результаты расчетов сопротивления, коэффициента Холла и холловской подвижности

Пек, %	$\rho_{ho}$ , Ом·см	Сила тока I, А	Кажущееся сопротивление Холла (без поля), Ом	Кажущееся сопротивление Холла (в поле), Ом	Коэффициент Холла, см <sup>3</sup> /Кл	Подвижность $\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)
50	3894007,466	$9,2 \cdot 10^{-9}$	3850612,35	2961903,76	-25,1012	$-6,4 \cdot 10^{-06}$
100	5783983,709	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9312500	8250000	-73,6306	$1,3 \cdot 10^{-05}$

Значения коэффициента Холла для образцов, полученных из смесей с содержанием 50 и 100 масс. % пека свидетельствуют о высокой концентрации носителей заряда. Отрицательный знак коэффициента для этих образцов означает доминирование электронов как носителей заряда. Таким образом, введение 22,4 масс. % азота в 3 раза увеличивает концентрацию свободных электронов в

твердом растворе. Для чистого графита, шуньгита I (до 98 % углерода) и различных стеклоуглеродов (1200...2700) коэффициент Холла равен  $0,17...0,6; 2,83 \cdot 10^{-2}$  и  $0,048...0,126 \text{ см}^3/\text{Кл}$  соответственно, что говорит о более низкой концентрации свободных электронов в этих материалах.

Вывод по разделу три

1) Рентгенофазовый анализ показал, что при длительном нагреве и выдержке при  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  изменения массы образцов незначительны.

После нагрева до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  все образцы оплавившись. Почти все образцы в данном случае теряют примерно одинаковое количество летучих веществ (примерно 30...40 % массы). Таким образом, потеря массы за счет выхода летучих компонентов пека примерно равна выходу аммиака при поликонденсации меламина.

По графику изменения массы образцов после термообработки до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  видно, что углеродный материал с большим исходным содержанием меламина теряют больший процент массы. Мы считаем, что основной вклад в потерю массы вносит разложение меламина и улетучивание газообразных продуктов распада.

2) По данным рентгенофазового анализа образцы после термообработки до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  образуют в зависимости от содержания пека различные вещества:

а) образцы, содержащие 50...100 % пека, образуют твердый раствор на основе графита; при этом в данных образцах отсутствуют характерные пики  $\text{C}_3\text{N}_4$ ;

б) образец, не содержащий пека (100 % меламина), образует чистый  $\text{C}_3\text{N}_4$ ;

в) образцы, содержащие 10...40 % пека, образуют как твердый раствор на основе графита, так и  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

Характерный пик  $\text{C}_3\text{N}_4$  отсутствует в дифрактограммах образцов, содержащих 50-100 мас. % пека. Рентгенофазовый анализ позволяет предположить, что атомы азота распределены случайным образом в графеновых листах.

Рентгенофазовый анализ образцов, нагретых до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  показал, что все графитовые пики находятся под меньшим углом чем при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует увеличению межплоскостного расстояния. Одновременно с этим полуширина всех

графитовых пиков становится больше, что указывает на более неупорядоченную структуру образцов.

3) Исследования морфологии образцов после термической обработки до 500 °С показали постепенное изменение структуры материала: переход от рыхлых хлопьев  $C_3N_4$  в макропористый твердый раствор, а затем – в плотный слоистый графит. Слоистая графитовая морфология указывает на образование мезофазы смолы при нагревании.

Исследование морфологии образцов после прокаливании при 950 °С показало аналогичные изменения структуры, что и у образцов, прокаливавшихся при 500 °С.

Примеси O, Na и S линейно увеличиваются с увеличением исходного содержания пека, что свидетельствует об их поступлении именно из пека. Линейное изменение содержания N в образцах согласуется с линейным изменением массы образца после 500 °С от 60 % масс. % для чистого меламина до 64...79 масс. % в образцах, содержащих пек. После прокаливании до 950 °С массы всех образцов, имеющих 10...90 масс. % меламина, имеют некоторую избыточную массу, что указывает на возможное присоединение N или C из меламина.

4) Из результатов ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в твердых растворах графита отсутствуют большие области упорядоченных атомов N. Таким образом, ИК-спектроскопия показывает, что атомы N распределены случайным образом в твердых растворах.

5) Электросопротивление образцов после термообработки 500 °С имеет минимальное значение для образца, содержащих 50 % пека. Эта концентрация соответствует максимальной растворимости азота в графитоподобном углероде.

Дальнейшее прокаливание образцов до 950 °С уменьшает содержание N во всех образцах, и разница электрического сопротивления между образцами снижается. Сопротивление всех проб после обработки до 950 °С колеблется в пределах 0,07...1,1 Ом·м. Содержание азота в образцах после прокаливании до температу-

ры 950 °С остается на уровне 1...5 масс.% азота, независимо от исходного содержания азота.

б) Значения коэффициента Холла для образцов, полученных из смесей с содержанием 50 и 100 масс. % пека свидетельствуют о высокой концентрации носителей заряда.

## 4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Сетевое планирование

Сшивание сетевого графика производится на основе приведенного в таблице 4.1 перечня выполняемых работ.

Таблица 4.1 - Перечень выполняемых работ

Код	Наименование работы	Продолжительность, дни		
		Минимальная	Максимальная	Ожидаемая
0-1	Составление графика работ	1	2	1,4
1-2	Поиск литературы	1	2	1,4
2-3	Анализ литературных данных	2	3	2,4
3-4	Подготовка рабочего места	1	2	1,4
4-5	Приготовление смесей	2	4	2,8
5-6	Подготовка печи	1	2	1,4
6-7	Термообработка первой серии образцов	17	18	17,4
7-8	Термообработка второй серии образцов	17	18	17,4
8-9	Подготовка образцов к их изучению	1	2	1,4
9-10	Изучение образцов	4	6	4,8
10-11	Обработка полученных данных	1	2	1,4
11-12	Расчет экономической части	2	3	2,4
12-13	Расчет БЖД	1	2	1,4
13-14	Оформление работы	1	2	1,4
14-15	Создание презентации	1	2	1,4

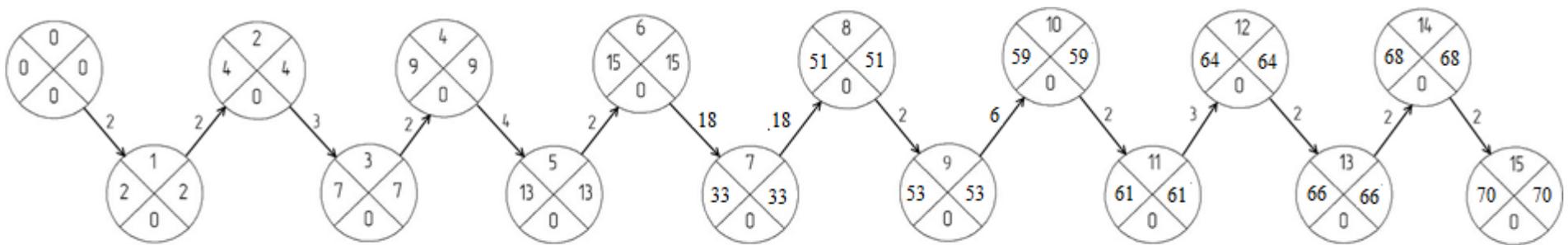


Рисунок 4.1 – Сетевой график

Рассчитаем параметры событий сетевого графика (Таблица 4.2). При этом:

- ранний срок свершения исходного (нулевого) события принимается равным нулю;
- ранний срок свершения события рассчитывается путем сравнения сумм, состоящих из раннего срока предшествующего события и длительности работы;
- в качестве раннего срока свершения события принимается максимальная из сравниваемых сумм;
- ранний срок свершения завершающего события всего сетевого графика принимается в качестве его же позднего срока свершения;
- поздний срок свершения данного промежуточного события определяется при расчете сетевого графика в обратном направлении.

Таблица 4.2 – Параметры событий сетевого графика, в днях

Номер события	Срок времени		Резерв времени R <sub>ij</sub>
	Т <sub>рj</sub>	Т <sub>пj</sub>	
0	0	0	0
1	2	2	0
2	4	4	0
3	7	7	0
4	9	9	0
5	13	13	0
6	15	15	0
7	33	33	0
8	51	51	0
9	53	53	0
10	59	59	0
11	61	61	0
12	64	64	0
13	66	66	0
14	68	68	0
15	70	70	0

Рассчитаем параметры работы сетевого графика (таблица 4.3). При этом:

- Ранний срок начала работы совпадает с ранним сроком свершения ее начального события;
- Поздний срок начала работы можно получить, если из позднего срока свершения ее конечного события вычесть ее ожидаемую продолжительность;
- Ранний срок окончания работы образуется прибавлением ее продолжительности к раннему сроку свершения ее начального события;
- Поздний срок окончания работы совпадает с поздним сроком свершения ее конечного события;
- Для всех работ критического пути, как не имеющих резервов времени, ранний срок начала совпадает с поздним сроком начала, а ранний срок окончания с поздним сроком окончания;
- Работы, не лежащие на критическом пути, обладают резервами времени.

Таблица 4.3 – Параметры работ сетевого графика, в днях

Код работы	Ожидаемая продолжительность $t_{ij}$	Срок начала		Срок окончания		Резерв времени				Коэффициент напряженности $K_{ij}$
		Ранний $Tr_{ij}$	Поздний $Tп_{ij}$	Ранний $Tr_{ij}$	Поздний $Tп_{ij}$	Полный $Тп_{ij}$	Частный 1 рода $Rч1_{ij}$	Частный 2 рода $Rч2_{ij}$	Свободный $Rс_{ij}$	
0-1	2	0	0	2	2	0	0	0	0	1
1-2	2	2	2	4	4	0	0	0	0	1
2-3	3	4	4	7	7	0	0	0	0	1
3-4	2	7	7	9	9	0	0	0	0	1
4-5	4	9	9	13	13	0	0	0	0	1
5-6	2	13	13	15	15	0	0	0	0	1
6-7	18	15	15	33	33	0	0	0	0	1
7-8	18	33	33	51	51	0	0	0	0	1
8-9	2	51	51	53	53	0	0	0	0	1
9-10	6	53	53	59	59	0	0	0	0	1
10-11	2	59	59	61	61	0	0	0	0	1
11-12	3	61	61	64	64	0	0	0	0	1
12-13	2	64	64	66	66	0	0	0	0	1
13-14	2	66	66	68	68	0	0	0	0	1
14-15	2	68	68	70	70	0	0	0	0	1

## 4.2 Расчет затрат на проведение ВКР

Расчет затрат осуществляется на период проведения ВКР и включает в себя все расходы, затраченные на выполнение данной работы.

Затраты на приобретение необходимых материалов для проведения исследовательской работы рассчитаны и представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Расчет материальных затрат

Наименование материала	Единицы измерения	Цена за единицу, руб.	Количество единиц	Стоимость материала, руб.
1. Пек каменноугольный	Т	23350,00	0,00011	2,57
2. Меламин	Кг	120,00	0,11	13,20
3. Бромид калия	Кг	476,00	0,05	23,80
4. Этиловый спирт	Л	85,00	0,1	8,50
5. Батарея «Крона»	Шт	100,00	2	200,00
6. Стеклянные сосуды (пенициллинки)	Шт	10,00	22	220,00
7. Медная фольга	Кг	769,00	0,05	38,45
8. Алюминиевая фольга	Шт	112,00	1	112,00
9. Халат	Шт	760,00	1	760,00
ИТОГО:				1378,52

Проведение исследовательской работы требует определенных затрат электроэнергии. При расчете стоимости затрат на электроэнергию учитывались все устройства, работающие от сети переменного тока. Потребляемая мощность устанавливается исходя из паспортных данных приборов. Также был учтен перерасход энергии, который составляет 5% от расходов на электроэнергию. Результаты расчета представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расчет затрат электроэнергии

Наименование прибора	Фактическое время работы		Мощность, кВт	Количество единиц	Стоимость энергии, руб.
	дни	часы*			
Печь муфельная	101	808	2,6	1	5062,93
Вытяжные устройства	2	8	1	1	19,28
Весы лабораторные	1	0,5	0,3	1	0,36
Электронный растровый микроскоп «JEOL» JSM-7001F	2	6	3,5	1	50,61
Дифрактометр Rigaku Ultima IV	2	4	3	1	28,92
FTIR-спектрометр Shimadzu IRAffinity-1S	2	4	2	1	19,28
Источник тока	2	8	1	1	19,28
ИТОГО:					5200,66
Прочее электрооборудование, (5% от общих затрат)					260,03
ВСЕГО:					5460,69
*Один рабочий день составляет 8 часов. В таблице учитывалось, что 1 кВт/ч стоит 2,41 руб.					

В ходе работы используемое оборудование постепенно изнашивается. Для погашения затрат износа производятся амортизационные отчисления (перенос стоимости основных фондов на себестоимость готовой продукции). Амортизация рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{C_{\delta} \cdot N_a \cdot T_{\phi}}{T_r \cdot 100},$$

где  $A$  – амортизационные отчисления, руб.;

$C_{\delta}$  – балансовая стоимость оборудования, руб.;

$N_a$  – норма амортизационных отчислений, %;

$T_{\phi}$  – фактическое время работы оборудования, дн.;

$T_r$  – годовой фонд рабочего времени, дн.

Полученные результаты вычислений амортизационных отчислений показаны в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Расчет амортизационных отчислений

Наименование используемого прибора	Балансовая стоимость, руб.	Годовая амортизация, %	Фактическое время работы, дни.	Количество единиц	Амортизационные отчисления, руб.
Печь муфельная	42 110	10	101	1	1708,08
Электронный растровый микроскоп «JEOL» JSM-7001F	29000000	5	2	1	11646,59
Дифрактометр Rigaku Ultima IV	5012000	5	2	1	2012,85
FTIR-спектрометр Shimadzu IRAffinity-1S	3200000	5	2	1	1285,14
ВСЕГО:					16652,66

Заработная плата научно-исследовательского персонала, задействованного в процессе ВКР, приведена в таблице 4.7. При расчете учитывалось, что в месяце 25 рабочих дней. В фонд заработной платы входит территориальный уральский коэффициент, составляющий 15 % от оклада.

Таблица 4.7 – Расчет фонда заработной платы для научно-исследовательского персонала

№	Состав исполнителей	Кол., чел	Устан. должн. оклад, руб.	Доплата к окладу, %	Время работы, дн.	Заработная плата, руб
1	Руководитель	1	17000	15	70	54408
2	Инженер	1	12000	15	70	38640
3	Лаборант	1	6000	15	70	19320
Итого:						112368

На основании рассчитанных затрат на проведение ВКР, составим общую смету расходов.

Таблица 4.8 – Смета затрат на проведение ВКР

Наименование	Сумма затрат, руб.	Обоснование
Материальные затраты	1378,52	Таблица 5.4
Расходы на электроэнергию	5460,69	Таблица 5.5
Амортизационные отчисления	16652,66	Таблица 5.6
Фонд заработной платы	112368	Таблица 5.7
Страховые взносы	33710,4	30% от заработной платы
Накладные расходы	78657,6	70% от заработной платы
Всего:	135859,87	

Вывод по разделу четыре

Материальные расходы на проведение научно-исследовательской работы равны 134574,73 рублей. Продолжительность проведения исследования составила 70 дней.

## 5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

При проведении исследования возникают факторы, влияющие на здоровье.

Перед выполнением научно-исследовательской работы был проведен инструктаж по правилам техники безопасности при работе с химическими реактивами и правилам оказания первой медицинской помощи.

### 5.1 Общая характеристика научно-исследовательской лаборатории

Расположение учебного и лабораторного оборудования указано на рисунке 5.1.

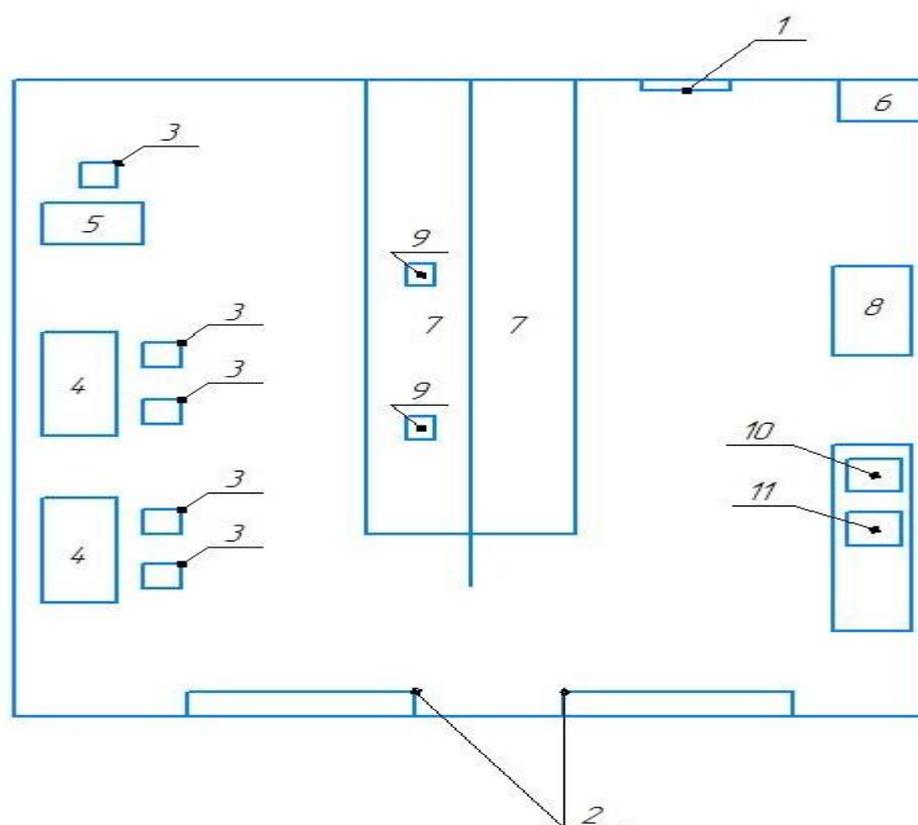


Рисунок 5.1 – Схема лаборатории

1 – дверь; 2 – окно; 3 – стулья; 4 – столы учебные; 5 – письменный стол; 6 – раковина; 7 – стол кафельный с выдвигными полками; 8 – вытяжной шкаф и вытяжка; 9 – весы; 10 – сушильный шкаф; 11 – печь.

Размеры помещения 6х6,5 метров. Имеется два окна 1х1,5 метра, 1 раковина, 1 вытяжной шкаф и 1 вытяжка.

## 5.2 Состав вредных и опасных факторов

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» обнаружены следующие вредные и опасные производственные факторы [50]:

- физические: электромагнитное излучение (дифрактометр), шум (вытяжные шкафы), освещение, действие тока.
- химические: каменноугольный пек, меламин

## 5.3 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда

### 5.3.1 Охрана труда при работе в химической лаборатории

Оценка производственного микроклимата осуществляется в соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96.

Санитарные правила и нормы предназначены для предотвращения неблагоприятного воздействия микроклимата рабочих мест, производственных помещений на самочувствие, функциональное состояние, работоспособность и здоровье человека.

Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах.

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

- температура воздуха;

- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Таблица 5.1 – Оптимальные параметры микроклимата[51]

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб (140...174)	21...23	20...24	60...40	0,1
Теплый	Іб (140...174)	22...24	21...25	60...40	0,1

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 5.1, применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года. При выполнении исследований, в теплый период,  $t$  воздуха составляла 22°С, влажность воздуха – 60.

Данная ВКР относится к категории тяжести трудового процесса Іб. К этой категории относятся работы, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

### 5.3.2 Вредные вещества

Согласно ГОСТ 12.1.005-88(2001) «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении технологических процессов не должно превышать предельно допустимых значений (ПДК). [50]

В ходе проведения ВКР использовались химически опасные вещества.

Основными характеристиками вредных веществ являются: величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны; преимущественное агрегатное состояние вещества; класс опасности вещества; особенности действия на организм человека.

К наиболее вредным химическим веществам в данной ВКР относится каменноугольный пек, меламин.

Каменноугольный пек по степени воздействия на организм относится ко 2-ому классу опасности (по ГОСТ 12.1.007-76). ПДК = 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

При превышении предельно допустимой концентрации и систематическом воздействии высоких концентраций аэрозолей и паров пека на организм человека поражаются кожные покровы, верхние дыхательные пути, нервная система, ЖКТ.

Пек обладает канцерогенными свойствами. Воздействие солнечных лучей усиливает токсическое действие пека

Меламин (1, 3, 5-триазин-2, 4, 6-триамин) – бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде. Химическая формула C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, M = 126,12 г/моль.

Основные свойства: t<sub>пл</sub> = 364 °С (с разложением); Растворим в воде (0,5 % по массе при 20 °С, 4 % при 90 °С), не растворим в органических растворителях.

Меламин по степени воздействия на организм человека относится к высокоопасным веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007. ПДК = 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

В организм человека меламин может проникать через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт. При остром отравлении наблюдается адинамия, снижение рефлекторной возбудимости, усиленное потовыделение, кровотечение из носа, затем атаксия конечностей.

Меламин обладает кумулятивными свойствами. Коэффициент кумуляции составляет 1,54.

### 5.3.3 Вентиляция

Необходимые характеристики микроклимата воздуха рабочей зоны обеспечиваются вентиляцией.

В лаборатории применяется вытяжная местная вентиляция – вытяжные шкафы. Местная вытяжная вентиляция используется для удаления вредных веществ. Она не только более экономична, но и наиболее эффективна.

Вытяжные шкафы позволяют производить работы при концентрациях вредных веществ внутри шкафа, во много раз превышающие предельно допустимые концентрации.

### 5.3.4 Освещенность

Безопасность и здоровье условия труда в большой степени зависят от освещенности рабочих мест. Пользуются естественным, искусственным и совмещенным освещением. Нормирование освещения внутри зданий производится по СНиП 23–05–95 «Естественное и искусственное освещение».

Освещение является одним из важнейших условий нормальной жизнедеятельности. Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда ГОСТ 12.003–74 (1993). «ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

Существует раздельное нормирование естественного, искусственного и совмещенного освещения.

Естественное освещение нормируется коэффициентом естественного освещения, % в зависимости от характеристики зрительной работы, разряда зрительной работы и системы освещения. Данный разряд работы относится к четвертому.

Нормируемыми параметрами искусственного освещения являются: величина освещенности и сочетание показателя ослепленности и коэффициента пульсации.

Коэффициент естественного освещения:

$$KEO = S_{ок} \cdot t_{общ} \cdot r \cdot 100\% / S_{П} \cdot N_{О} \cdot K_{з} \cdot K_{зд},$$

где  $S_{ок}$  – суммарная площадь оконных проемов,  $m^2$ ;

$t_{общ}$  – общий коэффициент светопропускания;

$S_{П}$  – площадь пола,  $m^2$ ;

$K_{зд}$  – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями;

$K_{з}$  – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации;

$r$  – коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении благодаря свету, отраженному от поверхностей помещения и подстилающего слоя, прилегающего к зданию;

$N_{О}$  – коэффициент световой активности проема.

$$t_{общ} = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_4 \cdot t_5,$$

где  $t_1$  – коэффициент светопропускания материала (принимается 0,87);

$t_2$  – коэффициент, учитывающий потери света в переплетах световых проемов (принимается 0,5);

$t_3$  – коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях (принимается 1);

$t_4$  – коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах (принимается 1);

$t_5$  – коэффициент, учитывающий потери света в защитной сетке, установленной под фонарями (принимается 0,9).

$$KEO = 9 \cdot 0,392 \cdot 3 \cdot 100\% / 50 \cdot 8,5 \cdot 1 \cdot 1,2 = 2,1 \%$$

В светлое время суток КЕО на рабочем месте должен составлять 1,5%, получили 2,1 %, что удовлетворяет требуемым условиям.

Искусственное освещение вычисляется из формулы коэффициента использования светового потока:

$$E = \Phi \cdot N \cdot n / K_3 \cdot S \cdot Z,$$

где  $\Phi$  – световой поток светильника, лм;

$N$  – число светильников;

$S$  – освещаемая площадь, м<sup>2</sup>;

$Z$  – коэффициент неравномерности освещения;

$n$  – коэффициент использования системы освещения. Зависящий от типа светильника. Коэффициентов отражения потолка и стен, а также индекса помещения;

$K_3$  – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп (лампы накаливания), в процессе их эксплуатации:

$$E = 2550 \cdot 6 \cdot 1 / 1,2 \cdot 50 \cdot 1,15 = 212,5 \text{ лк.}$$

Норма искусственного освещения должна быть не меньше 200 лк. По результатам проделанного анализа освещения лаборатории можно сделать вывод, что и естественное и искусственное освещение соответствует нормам освещения химических лабораторий.

### 5.3.5 Шум

При проведении научно-исследовательской работы возникают механические шумы источниками, которых являются: приточно-вытяжная вентиляция, сушильный шкаф, компрессор.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования».

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли.

В таблице 5.2 указаны предельно допустимые уровни звука для трудовой деятельности средней степени напряженности.

Таблица 5.2 – Предельно допустимый уровень звука для трудовой деятельности средней степени напряженности в дБ, ГОСТ 12.1.003-83 (1999)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса	
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка
I степени	60	60

Уровень шума не превышал допустимого значения.

### 5.3.6 Электробезопасность

Химическая лаборатория попадает под класс помещений повышенной опасности, так как в ней находится электрооборудование, создающее потенциальную электроопасность: сушильный шкаф, муфельная печь, фотоэлектроколориметр, технические и аналитические весы, электрические плиты.

Электробезопасность в лаборатории достигается применением следующих мероприятий в соответствии с ГОСТ 12.019 - 79 (2001) «Электробезопасность.

Общие требования и номенклатура видов защиты»:

- размещение токоведущих частей на недоступной высоте;
- ограждение токоведущих частей;
- изоляция, которая обеспечивает защиту от поражения электрическим током в случае прикосновения;

- защитное заземление для устранения опасности поражения током при появлении напряжения на корпусе отпускной печи в соответствии с ГОСТ 12.030-81 (2001) «Электробезопасность. Защитное заземление, зануление».

Подсоединение приборов к сети должно соответствовать ГОСТ 12.11.038 (2001) «Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений и токов». Напряжения прикосновения и токи, протекающие через тело человека при нормальном (неаварийном) режиме электроустановки, не должны превышать значений, указанных в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Предельно допустимые значения воздействия тока

Род тока	Нормируемая величина	Предельно допустимые значения, не более, при продолжительности воздействия тока $t$ , с											
		0,01 – 0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	Св. 1,0
Переменный 50 Гц	U, В	550	340	160	135	120	105	95	85	75	70	60	20
	I, мА	650	400	190	160	140	125	105	90	75	65	50	6

### 5.3.7 Пожарная безопасность

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «В4» в соответствии с федеральным законом №123 - ФЗ от 22.07.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (принят 2009г). В4 – Пожароопасные помещения (горючие и трудно-горючие жидкости, твердые и трудно-горючие вещества, способные только гореть при условии, что эти помещения не относятся к А и Б) Лаборатория снабжена медицинской аптечкой со средствами для оказания первой помощи при несчастных случаях. В лаборатории имеются следующие средства пожаротушения: огнетушитель ОП-5 – 1шт; песок; асбестовое волокно.

При пожаре и взрывах возможны травмы. В качестве средств пожаротушения следует использовать сухие порошковые огнетушители, углекислоту, сухой песок, асбестовое полотно. Тушить водой не разрешается.

Для обеспечения пожарной безопасности приняты следующие меры:

- 1) Ограничение массы и объема горючих веществ;
- 2) Применение оборудования, не образующего источник зажигания;
- 3) Поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, вытяжной вентиляции;
- 4) Пожарная сигнализация – 2 датчик, реагирующий на повышение температуры, 2 датчик, реагирующий на задымление;
- 5) Пожарный инвентарь (ящики с песком, огнетушитель, ведра);
- 6) Проведен инструктаж по технике пожарной безопасности.

Выводы по разделу пять

- 1) С целью предотвращения травм работа с химическими реагентами требует осторожности и повышенного внимания. В связи с этим, прежде всего, необходимо:

- при работе с пеком и с меламином надеть резиновые перчатки, исключить попадание на кожу, в глаза (защитные очки), защитить органы дыхания (респиратор);

2) Помещение лаборатории оборудовано в соответствии требованиями безопасности в области:

- пожарной безопасности;
- охраны труда;
- электробезопасности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовали структуру и свойства углеродных материалов, полученных синтезом среднетемпературного каменноугольного пека и меламина.

В ходе работы:

1) синтезированы углеродные материалы путем термообработки смеси среднетемпературного пека и меламина до температур 320, 500, 950 °С;

2) исследованы особенности физико-химических свойств образцов различными методами (рентгенофазовый анализ; микроскопия; ИК-спектроскопия; измерение электросопротивления и эффекта Холла).

Таким образом, полученные углеродсодержащие материалы, можно применять для производства суперконденсаторов, материалов с повышенной электропроводностью, аккумуляторных батарей и топливных элементов, селективных адсорбентов, газовых сенсоров и других функциональных материалов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
- 2 Инфо-Майн, Обзор рынка каменноугольного пека в СНГ / 6-е Издание – М.: 2010. – 16 с.
- 3 Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства: учебник для техникумов / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – 3-е изд., доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.
- 4 <https://studopedia.org/13-46672.html>
- 5 Кисельков, Д.М. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья / Д.М. Кисельков, И.В. Москалев, В.Н. Стрельников // Вестник пермского научного центра. Серия «Исследования: теория и эксперимент». – 2013. – № 2. – С. 13-22.
- 6 Кугатов, П.В. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 81-84.
- 7 <https://en.wikipedia.org/wiki/Melamine>.
- 8 <http://chemsystem.ru/catalog/40>.
- 9 Сейфер, Г.Ю. Циануровая кислота и цианураты / Г.Б. Сейфер // Координационная химия. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 323-347.
- 10 Melamine-Melem Adduct Phases: Investigating the Thermal Condensation of Melamine / A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner etc. // Chemistry: A European Journal. – 2009. – № 15. – P. 13161-13170.
- 11 OECD SIDS. Melamine. – <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/108781.pdf>
- 12 Scholl, W. Melamine of Possible Plant Food Value / W. Scholl, R.O.E. Davis, B.E. Brown, F.R. Reid // Industrial & Engineering Chemistry. – 1937. – V. 2, No 2. – P. 202-205.

13 Пат. 2158735 Российская Федерация. Меламиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (Мелафен) в качестве регулятора роста и развития растений и способе ее получения / С.Г. Фатгахов, Н.Л. Лосева, В.С. Резник, А.И. Коновалов, А.Ю. Алябьев, Л.Х. Гордон, Л.П. Зарипова. - № 99115552/04; опубл. 10.11.2000.

14Панова, Т.В. Определение фазового состава поликристаллического вещества: методические указания / Т.В. Панова, В.И. Блинов. – Омск: Изд. ОмГУ, 2004. – 21 с.

15Бакеева, Р.Ф. Сертификация лиотропной нанопродукции с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов: учебное пособие / Р.Ф. Бакеева, И.С. Разина, О.Е. Вахитова, В.Ф. Сопин. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 88 с.

16 Курзина, И.А Рентгенофазовый анализ нанопорошков: методические указания / сост. И.А Курзина, А.Ю. Годымчук, А.А. Качаев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14 с.

17Ескина, Г.М Рентгенографический фазовый анализ: учебно-методическое пособие / Г.М. Ескина, В.П. Морозов. – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2010. – 31 с.

18 <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B8%D0%BA%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F>.

19 Методы исследования материалов и процессов: методические указания для самостоятельной работы / сост. Л.Г. Борисова. – СПб.: Санкт-Петербургский горный университет, 2016. – 63 с.

20 Суворов, А.Л. Микроскопия в науке и технике / А.Л. Суворов. – М.: Наука, 1981. – 136 с.

21 <http://k323108.narod.ru/IR.htm>.

22Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федудина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

- 23 Инфракрасная спектроскопия: методические указания / сост. И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. – М.: Изд-во МГУ имени Ломоносова, 2011. – 88 с.
- 24 Васильев, Е.В. Удельное сопротивление проводника: методические указания / под редакцией профессора И.А. Паньшина. – М.: МИИТ, 2014. – 12 с.
- 25 Савельев, И.В. Курс общей физики. В 3 т. Т. 2 Электричество / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1970. – 431 с.
- 26 Павлов, Д.А. Эффект Холла: практикум / Д.А. Павлов, С.М. Планкина, А.В. Кудрин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2013. – 24 с.
- 27 ГОСТ 1038-75. Пек каменноугольный. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 5 с.
- 28 ГОСТ 7579-76. Меламин. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 6 с.
- 29 Cao, S. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride / S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27, I. 13 – P. 2150-2176.
- 30 Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerene: properties, processing and applications / H.O. Pierson. – New Jersey: Noyes Publications, 1993. – 399 p.
- 31 Electrical conductivity of metal powders under pressure / J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas, P. Urban // *Applied Physics A*. – 2011. – V. 105, I. 4. – P. 935-947.
- 32 He, Y. Heteroatom-doped carbon nanostructures derived from conjugated polymers for energy applications / Y. He, X. Han, Y. Du, B. Zhang, P. Xu // *Polymers*. – 2016. – V. 8 No. 10. – P. 366.
- 33 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, T. Leichtweiss, C. Eufinger, J. Janek et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 216, I. 19. – P. 1930-1944.

34 Xu, B. Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbon for supercapacitors / B. Xu, H. Duan, M. Chu, G. Cao, Y. Yang // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1, I. 14. – P. 4565-4570.

35 Wu, Y. Carbon anode materials based on melamine resin / Y. Wu, S. Fang, Y. Jiang // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8, I. 10. – P. 2223-2227.

36 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 // *Nature: Scientific Report.* – 2016. – V. 6. – Article number 23224.

37 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, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada et al. // *Physical Review B.* – 2012. – V. 86, I. 3. - Article number 035436.

38 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, I. 18. – P. 6294-6295.

39 Usachov, D. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties / D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D.V. Vyalykh. // *Nano Letters.* – 2011. – V. 11, I. 12. – P. 5401-5407.

40 Zhang, Z.J. Growth and properties of carbon nitride thin films / Z.J. Zhang, P. Yang, C.M. Lieber // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – V. 388. – P. 271-280.

41 Derradji, N.E. Nitrogen effect on the electrical properties of CN<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering / N.E. Derradji, M.L. Mahdjoubi, H. Belkhir, N. Mumumbila, B. Angleraud, P.Y. Tessier // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 482, I. 1-2. – P. 258-263.

42 Ismagilov, Z.R. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin et al. // *Carbon.* – 2009. – V. 47, I. 8. – P. 1922-1929.

43 Fujisawa, K. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment / K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, A.L. Elias, S.M. Vega-Diaz, F. Tristan-Lopez et al. // *Nanoscale*. – 2011. – V. 3, I. 10. – P. 4359-4364.

44 Ritter, U. Structure-electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes / U. Ritter, N.G. Tsierkezos, Yu.I. Prylutskyy, L.Yu. Matzui, V.O. Gubonov, M.M. Bilyi, M.O. Davydenko // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47, I. 5. – P. 2390-2395.

45 Ovsienko, I.V. Magnetoresistance and electrical resistivity of N-doped multi-walled carbon nanotubes at low temperatures / I.V. Ovsienko, T.A. Len, L.Yu. Matsuy, Yu.I. Prylutskyy, I.B. Berkutov, V.V. Andrievskii, Yu.F. Komnik, I.G. Mirzoiev, G.E. Grechnev, Yu.A. Kolesnichenko, R. Hayn, P. Scharff // *Phys. Status Solidi. B*. – 2015. – V. 252, I. 6. – P. 1402-1409.

46 Lee, K.H. Nitrogen-doped graphene nanosheets from bulk graphite using microwave irradiation / K.H. Lee, J. Oh, J.G. Son, H. Kim, S.-S. Lee // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V. 6, I. 9. – P. 6361-6368.

47 Radchenko, T.M. Effects of nitrogen doping configurations with vacancies on conductivity in graphene / T.M. Radchenko, V.A. Tatarenko, I.Yu. Sagalianov, Yu.I. Prylutskyy // *Phys. Lett. A*. – 2014. – V. 378, I. 30-31. – P. 2270-2274.

48 Kim, J. Synthesis of mesoporous carbons with controllable N-content and their supercapacitor properties / J. Kim, M. Choi, R. Ryoo // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2008. – V. 29, I. 2. – P. 413-416.

49 Kim, D.-P. Electronic properties of nitrogen-doped graphite flakes / D.-P. Kim, C.L. Lin, T. Mihalisin, P. Heiney, M.M. Labes // *Chem. Mater.* – 1991. – V. 3, I. 4. – P. 686-692.

50 Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности: учебное пособие / Н.В. Лазарев. – М.: Изд-во Химия, 1965. – 794 с.

51 Система стандартов безопасности труда –  
<http://www.complexdoc.ru/lib/ГОСТ%2012.1.005-88>.