

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ Г.Г. Михайлов

_____ 2018 г.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА СВОЙСТВА ЕГО ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В ГРАФИТЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.03.01.2018.027. ПЗ ВК НИР

Руководитель проекта, к.х.н., с.н.с.

_____ / Д.А. Жеребцов /

_____ 2018 г.

Автор ВКР

студент группы П-436

_____ / Ольховская Э.Г.

_____ 2018 г.

Нормоконтролер, профессор, к.т.н.

_____ /Кузнецов Ю.С./

_____ 2018 г.

Челябинск 2018

АННОТАЦИЯ

Ольховская Э.Г. Влияние концентрации азота на свойства его твердых растворов в графите. – Челябинск: ЮУрГУ, П–436, 2018. – 61 с., 32 ил., 5 табл., библиогр. список – 18 наим.

Объект исследования: углеродные материалы, допированные азотом.

Цель работы – исследовать структуру и свойства углеродных материалов, полученных из высокотемпературного пека и меламинна путем термолиза.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) выполнен литературный обзор по исследуемой теме,
- 2) исследованы морфология, фазовый состав, ИК-спектры образцов,
- 3) проведены измерения плотности образцов пикнометрическим методом, термический анализ образцов.

Ключевые слова: нитрид углерода, графит, каменноугольный пек, азот, меламин, пикнометрия, термический анализ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Каменноугольный пек..... **Ошибка! Закладка не определена.**

1.2 Получение высокотемпературного пека **Ошибка! Закладка не определена.**

1.3 Фазовый состав **Ошибка! Закладка не определена.**

1.4 Физико-химические свойства каменноугольного пека ... **Ошибка! Закладка не определена.**

1.5 Потребители каменноугольного пека.... **Ошибка! Закладка не определена.**

1.6 Графит..... **Ошибка! Закладка не определена.**

1.7 Меламин **Ошибка! Закладка не определена.**

1.8 Нитрид углерода **Ошибка! Закладка не определена.**

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2 Методы исследования **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.1 Исследование морфологии образцов. **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.2 Метод ИК-спектроскопии **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.3 Элементный анализ образцов **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.4 Определение фазового состава..... **Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.5 Определение плотности образцов пикнометрическим методом .. **Ошибка!**

Закладка не определена.

2.2.6 Термический анализ углеродных материалов. 28

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Исследование морфологии образцов..... 29

3.2 Исследование образцов методом ИК-спектроскопии **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3 Результаты исследования образцов методом элементного анализа **Ошибка!**
Закладка не определена.

3.4 Результаты определения фазового состава.....**Ошибка! Закладка не определена.**

3.5 Результаты определения плотности образцов.....**Ошибка! Закладка не определена.**

3.6 Результаты термического анализа **Ошибка! Закладка не определена.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ **Ошибка! Закладка не определена.**

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК **Ошибка! Закладка не определена.**

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы, допированные азотом, представляют особый интерес с точки зрения, как фундаментальных, так и прикладных исследований. Два компонента таких материалов – углерод и C_3N_4 – уже хорошо изучены в различных формах, однако могут проявлять особые физические свойства при их взаимодействии. Перспективным подходом для воздействия и контроля электронных свойств графита является допирование гетероатомами, подобный подход разработан для технологий, основанных с применением кремния. Атом азота содержит один дополнительный электрон и при замене атома углерода на атом азота в решетке графита могут проявиться новые электронные свойства. Получение промежуточных C-N соединений не может быть осуществлено посредством удобного керамического способа путем термической обработки углерода и смеси C_3N_4 , так как разложение нитрида углерода начинается при $500...600\text{ }^\circ\text{C}$ [1], намного раньше, чем любая значительная реакция с углеродом. Азот, введенный в углеродные материалы, придает им ряд важных свойств, в том числе: при использовании в качестве электродов увеличивает емкость суперконденсаторов, увеличивает емкость аккумуляторов, увеличивает селективность при разделении газовых смесей, увеличивает электропроводность. Углерод, допированный азотом, был изготовлен различными способами, но большинство из образцов были получены в виде аморфных материалов с относительно низким содержанием N $1...15$ масс. %, как резюмировано в обзорах

[2]. Синтез объемного C_3N_4 обычно осуществляют путем термолиза различных продуктов, таких как меламин, мочеви́на, тиомочеви́на, дицианамид при 450...600 °С [1]. Меламин обычно способствует образованию более чистого и лучше кристаллизованного продукта с более высоким выходом. С другой стороны, хорошо известный способ получения графитоподобного кокса состоит из медленного термолиза каменноугольных пеков или нефтяных пеков при 500...1000 °С. Тем не менее, метод массового производства углеродов, допированных азотом, из пека и меламина, практически не изучен. На основе проведенного литературного обзора определили цель работы – исследование структуры и свойств углеродных материалов, полученных из высокотемпературного пека и меламина путем термолиза. Определены задачи работы:

- 1) исследование морфологии образцов,
- 2) исследование ИК-спектров образцов,
- 3) исследование образцов методом элементного анализа,
- 4) определение фазового состава образцов,
- 5) измерение плотности образцов пикнометрическим методом,
- 6) проведение термического анализа образцов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Каменноугольный пек

Каменноугольный пек – жидкий или твердый продукт термической переработки каменноугольной смолы, частично растворяется в ароматических углеводородах, ацетоне, маслах. Темного цвета, от коричневого до темно-бурого и даже черного, плавкое и горючее вещество [3].

Различают пек каменноугольный среднетемпературный (температура размягчения 65-90 °С) и высокотемпературный (температура размягчения 135-150 °С). Повышение температуры размягчения происходит путем дистилляции среднетемпературного пека с водяным паром или инертными газами и обработкой воздухом.

Температуры плавления и застывания каменноугольный пек не имеет: плавится в температурном интервале. Для определения свойств пека как самостоятельного продукта, исследуют наряду с исходным пеком и его фракции – группы веществ, объединенных одинаковым отношением к определенным растворителям.

Пек полностью не растворяется ни в одном из известных растворителей и состоит из высококипящих ароматических соединений и продуктов их уплотнения, термически очень неустойчивых, выделенные фракции, возможно, не соответствуют веществам исходного пека [4].

1.2 Получение высокотемпературного пека

Для изготовления электродной продукции и электродной массы основным видом связующего является каменноугольный пек. Пек выпускается расплавленным или твердым: пек для конструкционных углеродных материалов, допускается использовать для производства электродной продукции и изделий электротехнического назначения; пек для электродной продукции широкого назначения; пек для алюминиевой промышленности.

Пеки получают из каменноугольной смолы и применяют для товарных углеродных масс и прессованных электродов. Высокотемпературный пек используется для изготовления массы в специализированных цехах с оборудованием, приспособленным к повышенным температурам нагрева. За кажущейся близостью свойств пеков при сравнительно небольшом различии температуры их размягчения кроется существенное отличие свойств пеков, характеризующих их как связующий материал, обусловленное неодинаковостью их элементного и группового состава, а значит, и различием структурных свойств.

Широкое распространение получил способ охлаждения расплавленного пека и его последующая грануляция под слоем воды на пластинчатом транспортере.

Разливка, охлаждение, хранение и погрузка пека в железнодорожные вагоны осуществляется в пековом парке смолоперегонного цеха. Установка для охлаждения и грануляции среднетемпературного пека состоит из железобетонного бассейна с проточной водой, металлического пластинчатого транспортера, погруженного в воду, и питателя, через который горячий пек (с температурой 145–160 °С) переходит на грануляцию при температуре не выше 32 °С. Время пребывания пека в проточной воде около 4 мин. Охлажденный гранулированный среднетемпературный пек должен иметь влажность не более 2–3% [5].

Для совершенствования технологии разливки и охлаждения пека может применяться усовершенствованный струйный питатель, позволяющий регулировать расход разливаемого пека в зависимости от температуры его нагрева, в результате чего достигается тщательное охлаждение струй пека и получаемые гранулы полностью затвердевают.

Для охлаждения пека могут использоваться холодильники испарительного охлаждения, напорные баки и горизонтальные цилиндрические пекотушители.

Среднетемпературный пек характеризуется содержанием веществ, нерастворимых в толуоле и выходом летучих веществ. Среднетемпературный пек находит широкое применение в цветной металлургии в качестве связующего в производстве электродных изделий и для производства пекового кокса, для

производства мягкой кровли, угольных брикетов, в черной металлургии, в производстве дорожного дегтя и в дорожном строительстве, в производстве лаков.

Среднетемпературный пек используется для производства высокотемпературного пека, производство которого осуществляется в пекоковом цехе коксохимического завода. Этот цех состоит из отделения пекоподготовки, пекококсовых печей и отделения конденсации. На заводах, располагающих установками для коксования высокотемпературного пека отсутствует грануляция среднетемпературного пека, так как горячий среднетемпературный пек из отделения ректификации смолы передается в пекококовый цех [6].

Для получения пека с температурой размягчения 140-150 °С в коксохимической промышленности получил применение метод обработки среднетемпературного пека воздухом. Сущность метода заключается в накоплении продуктов уплотнения и в повышении температуры размягчения пека в результате дегидрирования и последующих процессов конденсации – полимеризации многокольчатых ароматических соединений, находящихся в пеке. На долю процессов конденсации – полимеризации приходится около 80%.

Частично количество продуктов уплотнения увеличивается, так как они концентрируются в высокоплавком пеке в результате дистилляции (удаление пековых дистиллятов). Воздух выполняет роль химического агента и служит средством для перемешивания. Процесс окисления среднетемпературного пека протекает с выделением тепла, однако скорость его очень мала в начале окисления, особенно когда температура исходного пека ниже 300 °С. Оптимальная температура, при которой начинают интенсивно протекать процессы конденсации и полимеризации пека, 340 °С. Основными факторами процесса являются расход воздуха (на 1 кг пека), температура и продолжительность процесса.

Высокотемпературный пек получают по непрерывной схеме окисления сырья в специальных аппаратах реакторах, объединенных в технологическую цепь (последовательно соединенных по два или три).

Исходным сырьем для получения высокотемпературного пека служат среднетемпературный пек и коксовая смола, образующаяся при коксовании высокотемпературного пека (и пековые дистилляты).

1.3 Фазовый состав

Каменноугольный пек имеет сложную макромолекулярную коллоиднодисперсную структуру, образованную из молекулярно неоднородных веществ. В состав пека входят соединения, содержащие от 2 до 10 конденсированных связующих колец. Каждое соединение или группа этих веществ проявляют способность к растворению в определенном веществе-растворителе. Ряд соединений при нагревании пека возгоняется, образуя так называемые отгоны. Последовательным экстрагированием несколькими растворителями удается выделить определенную фракцию пека.

Определение фракционного состава называется групповым анализом. Следует иметь в виду, что количество фракций, которое можно выделить из пека, зависит от природы растворителей. Поэтому чем больше применяется растворителей, тем больше и число выделяющихся фракций.

Лабораторное опробование каменноугольного пека, предусмотренное нормативными документами нашей коксохимической промышленности, до недавнего времени ограничивалось определением трех фракций. Первая, так называемая α -фракция, представляет собой совокупность веществ, не растворимых в толуоле. Определенная часть пека может растворяться в толуоле, но не растворяется в петролейном эфире. Эти соединения и представляют собой остаток пека, называемый β -фракцией. Третья, γ -фракция – это соединения, растворяющиеся и в толуоле, и в петролейном эфире.

Однако со временем было установлено, что пеки с примерно равным количеством α -фракции имеют неодинаковые свойства. Дальнейшие исследования показали, что α -фракция в свою очередь состоит из ряда соединений, имеющих различную растворимость в толуоле и хинолине. Поэтому было признано необходимым α -фракцию разделить на две фракции α_1 и α_2 . Таким образом, α_1 – это

часть α -фракции, не растворимая в хинолине и толуоле, и α_2 – вторая часть α -фракции, растворимая в хинолине, но не растворимая в толуоле. Характеризующими групповой составом каменноугольного пека являются фракции α_1 , α_2 , β и γ .

α -фракция. По мнению большинства исследователей, фракция α_1 не является просто инертным наполнителем пека, хотя и не обладает спекающей способностью. Она увеличивает выход и механическую прочность остатка при коксовании пека. С повышением содержания α_1 ухудшаются пластифицирующие свойства связующего, так как чем больше содержание α_1 -фракции, тем меньше низкомолекулярных β - и γ -фракций, обуславливающих его вязкостные свойства. Вместе с увеличением содержания α_1 в пеке повышается прочность углеродных изделий, но снижается способность к графитации кокса из связующего.

α_2 -фракция. Эта фракция обуславливает спекание и коксующие свойства электродного пека. При нагревании пека α_2 -фракция определяет степень его вспучивания. Остаток коксования α_2 -фракции представляет собой хрупкий материал. Нет окончательных данных об оптимальном содержании α_2 в пеке для электродных масс. Можно полагать, что для самообжигающихся электродов различных типов печей и, главное, различных процессов количество α_2 в пеке должно быть также различным. Это предположение может быть подтверждено тем, что, например, в пеке для анодной массы, который должен характеризоваться максимальной вспучиваемостью, количество α_2 должно быть значительно больше, чем в пеке для предварительно обожженных анодов. Обычные, непрепарированные каменноугольные пеки различных предприятий нашей страны не могут рассматриваться как связующее для электродной массы. По действующим на коксохимических предприятиях технологиям каменноугольные пеки подвергают специальной термообработке для накопления в них высокомолекулярной и плавкой α_2 -фракции. Такая термообработка улучшает спекающие свойства пека-связующего, а также повышает температуру размягчения и вязкость пека.

β - и γ -фракции. Содержание β -фракции однозначно определяет температуру размягчения. Фракция β проявляет меньше способности к коксообразованию, чем γ . При коксовании γ -фракции получается наименьший выход коксового остатка. Обработкой обычного пека, который получают при дистилляции смолы, можно оптимизировать процесс и получать электродный пек с запрограммированным содержанием требуемой фракции [5].

Обработкой обычного пека, который получают при дистилляции смолы, можно оптимизировать процесс и получать электродный пек с запрограммированным содержанием требуемой фракции.

1.4 Физико-химические свойства каменноугольного пека

Трудности определения химического (элементного) состава пека связаны с невозможностью растворить полностью его в одном из известных растворителей. При химическом анализе пека первоначально, как правило, выделяют фракции, а затем определяют их элементный состав. Пек в целом, так и слагающие его фракции представлены в основном углеродом (91-93% C). Содержание водорода составляет 3-6%, азота 0,8-2,6%, серы 0,1-1,0%, кислорода 1-2,1%. Обращает на себя внимание определенная закономерность изменения содержания каждого элемента в слагающих пек фракциях. Так, концентрация водорода повышается в ряду $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$, тогда как содержание азота увеличивается при переходе от $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [5].

Физические свойства каменноугольного пека:

- 1) темный цвет, обусловленный наличием многих высокомолекулярных соединений, полосы поглощения которых в совокупности покрывают весь видимый спектр,
- 2) отсутствие определенной температуры плавления и постепенное обнаружение различных ступеней перехода от твердого состояния к состоянию жидко-подвижному, – свойство, обусловленное присутствием многих составных частей с близкими температурами плавления,

- 3) Текучесть пеков при температурах значительно более низких, чем температура явного размягчения, объясняемая наличием низкоплавких составных частей или эвтектических сплавов,
- 4) характерный раковистый излом, указывающий на аморфное строение пека как переохлажденных жидкостей,
- 5) малая теплопроводность пеков, стоящая в связи с их вязкостью и отсутствием упругих свойств,
- 6) негигроскопичность пека, вытекающая из несмачиваемости водой,
- 7) отсутствие определенной температуры кипения и переход при достаточно длительном нагреве пека в тела более богатые углеродом и наконец – в углистые тела и кокс,
- 8) сравнительно малая химическая активность пека, а в некоторых случаях чрезвычайно малая [3].

1.5 Потребители каменноугольного пека

Основными потребителями пека являются черная и цветная металлургия.

Цветная металлургия. Предполагается значительное увеличение потребности в электродном пеке, обусловленное дальнейшим ростом производства алюминия, стали и развитием отраслей, использующих различную электродную продукцию. Коксохимическая промышленность останется основным поставщиком пека-связующего, потребность в котором значительно возрастет. Удельный вес пека, необходимого для этих целей, также увеличится.

Наряду с ростом потребления пека в виде связующего повысятся требования потребителей к этому виду электродного сырья. Уже в ближайшее время предусматривается использовать в качестве электродного связующего значительно больше пека с повышенной температурой размягчения (85-90 °С). Это вызвано экономической целесообразностью: в производстве электродных изделий снижается угар при обжиге, повышается их механическая прочность и электропроводность.

Изучается возможность применения в качестве связующего для предварительно обожженных анодов пека с еще более высокой температурой размягчения (100-120 °С). Организация производства безводного пека с такой температурой размягчения в твердом виде, поскольку микропомол его проводится совместно с твердыми компонентами шихты, требует широкого внедрения экономичных методов охлаждения жидкого пека и аппаратурного оформления процесса. С повышением температуры размягчения пека ожидается уменьшение расхода предварительно обожженных анодов, в то время как расход связующего по сравнению с существующими нормами будет увеличиваться вместе с повышением содержания веществ, нерастворимых в хинолине [4].

Значительные количества пека используют для изготовления графитированной продукции - электродов, применяемых в электросталеплавильных печах, для конструкционных углеграфитовых материалов, которые наряду с твердыми сплавами и высокочистыми металлами относятся к высокоэффективным материалам. Пек используют также в качестве пропиточного материала с целью получения прочных изделий. Эти материалы используют в атомной энергетике, радиотехнике и электронной технике, компрессорном и насосном машиностроении, при обработке твердых сплавов.

Черная металлургия. Пек используют на месте производства каменноугольной смолы для получения пекового кокса, который наряду с нефтяным применяется для производства анодной массы. Он является лучшим малозольным углеродистым материалом благодаря его низкой сернистости и небольшому содержанию других примесей.

Высокотемпературный пек с температурой размягчения 135-150 °С рекомендуется на предприятиях черной металлургии для изготовления леточной массы.

Среднетемпературный пек применяется как связующее при изготовлении конверторных огнеупоров и для других целей. Потребность в нем невелика и в перспективе практически не изменится.

1.6 Графит

Графит – это природный материал, относящийся к классу самородных элементов, аллотропная модификация углерода. Он имеет слоистую структуру (рисунок 1.1) [7]. Каждый слой кристаллической решетки графита может по-разному располагаться по отношению друг к другу. Графит устойчив к химическим и природным воздействиям, он достаточно прочный, хорошо проводит электрический ток, отличается низкой твердостью, относительной мягкостью, после воздействия высоких температур затвердевает. Теплопроводность этого минерала достаточно большая, поэтому его используют для изготовления комплектующих деталей электрооборудования.

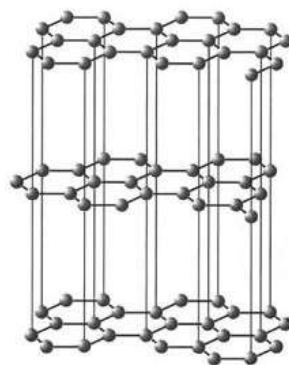


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура графита

В графите существуют три основные формы допирующего азота: прямозамещенный (четвертичный азот), пиридиновый и пиррольный азот [8].

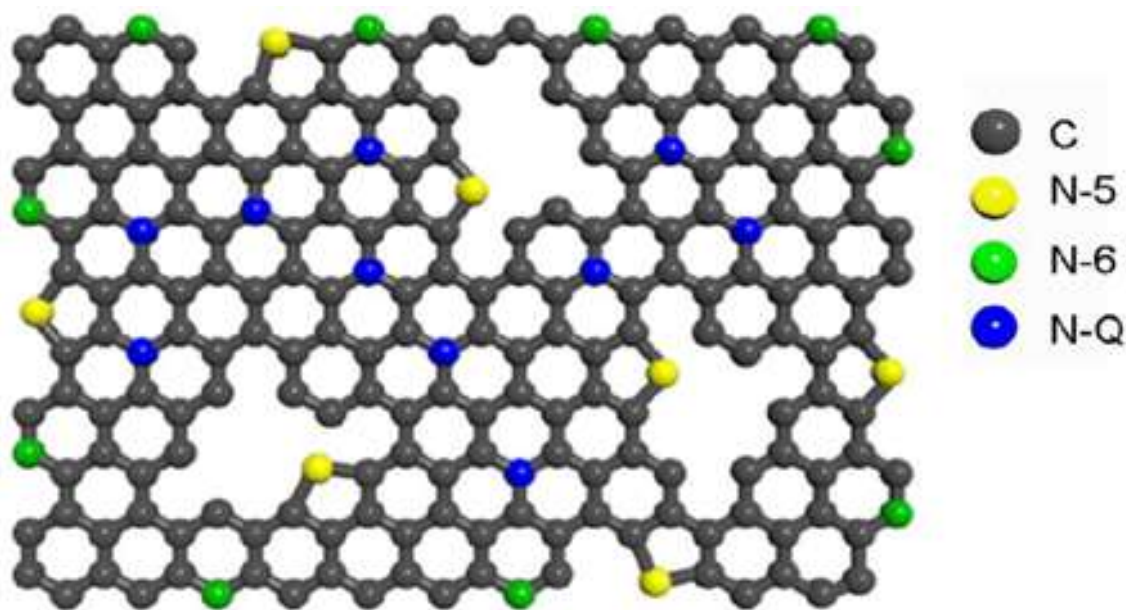


Рисунок 1.2 – Структура графита с различными типами внедренных атомов азота

при содержании 14 масс. % N: синий N-Q – прямозамещенный (графитоподобный); зеленый N-6 – пиридиноподобный; желтый N-5 – пирролоподобный

Каждый тип азота влияет на электронные и транспортные свойства легированного 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 [9]. При прокаливании графита, допированного азотом, выше 500 °C, по-видимому, происходит преимущественное удаление пиридинового и пирролоподобного азота [10].

1.7 Меламин

Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, триамидциануровой кислоты), $C_3H_6N_6$ (рисунок 1.3).

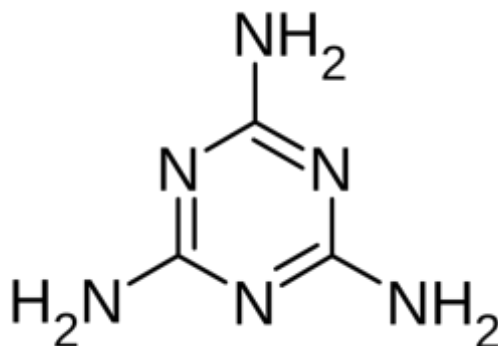


Рисунок 1.3 – Структурная формула меламина

Кристаллизуется в виде мелких блестящих кристаллов. Чистый меламин плавится при $347\text{ }^{\circ}\text{C}$, является сильным однокислотным основанием. Легко растворяется в горячей воде и практически не растворяется в холодной и в большинстве органических растворителей. Меламин – основание, с кислотами образует соли ($C_3H_6N_6 \times HCl$), разлагающиеся при нагревании. Получают меламин из мочевины $CO(NH_2)_2$ при $350\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $50\text{-}200\text{ МПа}$ [11].

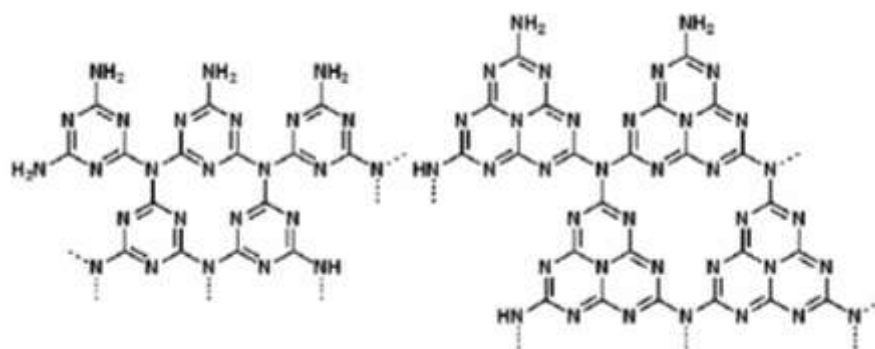
Применение меламина: ламинирование древесностружечных плит и фанеры, используемых в строительстве; для лакокрасочных покрытий с хорошим цветосохранением и высоким сопротивлением износу, царапанью и истиранию; пропитка декоративного слоя в производстве слоистых пластиков; улучшение текучести жидкого бетона и снижения его водосодержания; для обработки бумаги, используемой в производстве обоев; для производства гексахлормеламина, используемого в производстве красителей и гербицидов [12].

1.8 Нитрид углерода

Нитрид углерода может быть получен термолизом меламина и некоторых других соединений, например, мочевины, тиомочевины, цианамиды. Интерес к нему возник в связи с развитием солнечной энергетики, поскольку ширина

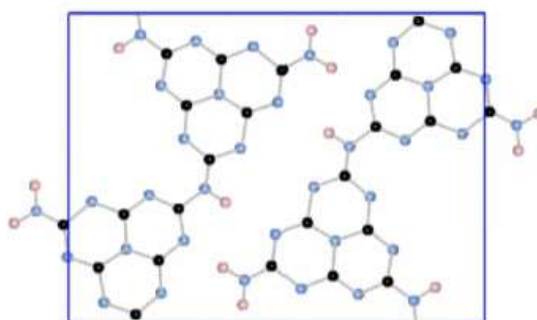
запрещенной зоны и другие свойства C_3N_4 делают его перспективным полупроводниковым материалом для фотокаталитического разложения воды.

Структура C_3N_4 во многом подобна структуре графита (рисунок 1.4). До сих пор структура C_3N_4 окончательно не решена, поскольку получение его монокристаллов связано с техническими трудностями, однако теоретически предложены несколько моделей, основанных на данных порошковой рентгенографии. Наряду со структурой C_3N_4 следует рассмотреть и структуру его предполагаемого предшественника – мелона, также не решенную прямыми методами, но имеющую очень близкий слоистый мотив и очень схожую порошковую рентгенограмму. Мелон является цепочечным полимером, дополнительно связанным водородными связями между соседними цепями в плоском слое.



а

б



в

Рисунок 1.4 – Модели структуры графитоподобного нитрида углерода:

а – с триазиновыми и б – с гептазиновыми циклами; в – структура мелона

При нагревании выше 500 °С нитрид углерода разлагается на газообразный азот и дициан по реакции



Графитоподобный нитрид углерода имеет слоистую структуру и относится к β - C_3N_4 , как графит – к алмазу. Строение слоя (рисунок 1.4) с пустотами состоит из совокупности триазиновых циклов, соединенных азотными мостиками. Слои чередуются по типу ABCABC..., но возможен тип ABAB.... Неэмпирические молекулярно-динамические расчеты показали, что расстояние между слоями равно 3,07 Å, это на 8% меньше, чем в графите и графитоподобном нитриде бора. Для азота триазинового цикла валентный угол равен 116°, средняя длина связи C-N составляет 1,36 Å, то есть близка к сумме ковалентных радиусов углерода и азота [13].

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является допированный азотом углеродный материал, полученный из смеси высокотемпературного каменноугольного пека и меламина.

Пек в количестве 0, 1, ... 10 г добавляли соответственно к 10, 9, ... 0 г меламина, образцы измельчали до фракции -0,25 мм, перетирали и подвергали термолизу без доступа воздуха. Смеси нагревали в стеклянных склянках, плотно закрытых алюминиевой фольгой до 320 °С в течение 100 ч, далее нагревали до 500 °С в течение 150 часов.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Исследование морфологии образцов

Для определения морфологии и состава образцов использовали сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM7001F с энергодисперсионным рентген-флуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments).

Образцы для исследования в микроскопе раскалывались в агатовой ступе, после чего на электропроводную подложку наклеивались их фрагменты размером до 5 мм, чистым сколом вверх.

2.2.2 Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектры получали с помощью FTIR-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S.

Колебательные спектры молекул связаны с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений.

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой и может использоваться для идентификации вещества.

Колебательная спектроскопия занимает важное место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет получить данные о характере и содержании функциональных групп, особенно тех, которые сложно охарактеризовать химическими методами, установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей.

2.2.3 Элементный анализ образцов

Для определения состава твердых растворов азота в углероде был проведен их элементный анализ на углерод, водород и азот методом сжигания в кислороде. В работе использовалась аттестованная методика измерения массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» Perkin Elmer 2400 серия II с определением состава продуктов сгорания методом газовой хроматографии. Для анализа была задействована группа элементного анализа Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН.

2.2.4 Определение фазового состава

Для определения фазового состава углеродных материалов образцы были исследованы на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Одним из современных и простых методов определения фазового состава кристаллических тел является рентгеновский анализ. В основу метода положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку. Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком. Для выполнения качественного и количественного фазового анализа используется современная рентгеновская аппаратура – рентгеновские дифрактометры. Она позволяет проводить его быстро и с большой точностью. При съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз входящих в

состав образца. Проводя индиферирование линий рентгенограммы, можно получить точные данные о качественном составе исследуемого вещества.

2.2.5 Определение плотности образцов пикнометрическим методом

Пикнометрический метод определения плотности углеродных образцов является наиболее точным. Образцы обладают значительной внутренней пористостью и имеют дефектную кристаллическую решетку, поэтому фактическая плотность частиц может отличаться от теоретической, вычисленной по данным рентгенографического определения параметров кристаллической решетки. Метод позволяет точно оценить фактическую плотность частиц порошка [14].

Пикнометрическую плотность порошка определяли на пикнометре объемом 5 мл (рисунок 2.1).

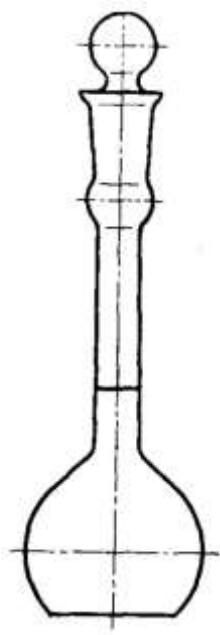


Рисунок 2.1 – Пикнометр для определения плотности

В качестве пикнометрической жидкости был выбран толуол.

Толуол

Толуол – метилбензол C_7H_8 (рисунок 2.2), это химическое соединение представляет собой прозрачную жидкость с характерным запахом, плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях, растворяет некоторые полимеры. Толуол горюч, сгорает с выделением копоти.

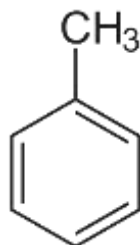


Рисунок 2.2 – Структурная формула толуола

Для анализа использовали 200-1000 мг перетертого в агатовой ступке образца. Пикнометром определяли плотность при комнатной температуре. Перед определением устанавливали «водное число» пикнометра, то есть истинный объем пустого пикнометра.

Пикнометр тщательно промыли этиловым спиртом, дистиллированной водой, просушили и взвесили. Пикнометр наполнили при помощи пипетки дистиллированной водой. Когда уровень воды в горле пикнометра с меткой перестал изменяться, избыток воды отбирали полоской фильтровальной бумаги.

Истинный объем пустого пикнометра $V_{\text{п}}$:

$$V_{\text{п}} = \frac{(m_{\text{пв}} - m_{\text{п}})}{\rho_{\text{воды}}}, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{п}}$ - масса пикнометра, г;

$m_{\text{пв}}$ - масса пикнометра с водой, г;

$\rho_{\text{воды}}$ - плотность воды, соответствующая температуре измерений, $г/см^3$ (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Плотность воды в зависимости от температуры

Температура воды, °С	Плотность воды, г/см ³
18	0,9986
20	0,9982
22	0,9978
24	0,9973
26	0,9968

Далее делали аналогичную проверку истинного объема пустого пикнометра по толуолу.

После определения водного и толуольного числа перешли к анализу образцов. В сухой и чистый пикнометр насыпали при помощи шпателя 200-1000 мг исследуемого образца (просушенного в вакууме при 150 °С), производили взвешивание. Далее наполняли пикнометр на две трети пикнометрической жидкостью и грели в чашке с кипятком до 60-70 °С для удаления пузырьков воздуха. Для более полного удаления воздуха колбу пикнометра помещали в ультразвуковую ванну на 1 мин. После доливали толуол до мерной риски пикнометра и вновь взвешивали. Затем рассчитывали пикнометрическую плотность порошка по формуле:

$$\rho = \frac{(m_{\text{по}} - m_{\text{п}})}{V_{\text{п}} - \frac{m_{\text{пот}} - m_{\text{по}}}{\rho_{\text{тол}}}}, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{по}}$ - масса пикнометра с образцом, г;

$m_{\text{п}}$ - масса пикнометра, г;

$m_{\text{пот}}$ - масса пикнометра с образцом и толуолом, г;

$V_{\text{п}}$ - объем пикнометра, см³;

$\rho_{\text{тол}}$ - плотность пикнометрической жидкости, г/см³.

2.2.6 Термический анализ углеродных материалов

Для проведения термического анализа использовали дифференциальный термический анализатор Netzsch 449C Jupiter. Навеску 20 мг перетертого в агатовой ступе образца помещали в тигель и далее в ячейку термоанализатора. Для

анализа необходимы два тигля, один тигель с исследуемым образцом, другой тигель (пустой) используется как эталон.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Исследование морфологии образцов

Исследование морфологии образцов после термической обработки 500 °С (таблица 3.1) показало постепенное изменение структуры образцов от рыхлых чешуек C_3N_4 через макропористый твердый раствор в плотный слоистый графит (Рисунки 3.1...3.10). Образцы с более плотной структурой характерны для составов с большим исходным содержанием пека.

Таблица 3.1 – Соотношение количества пека и меламина в образцах

Образец	Содержание пека, масс. %	Содержание меламина, масс. %
ВТП9	10	90
ВТП8	20	80
ВТП7	30	70
ВТП6	40	60
ВТП4	60	40
ВТП3	70	30
ВТП2	80	20
ВТП1	90	10
ВТП20	100	0

Слоистая морфология образца, полученного из чистого пека, характерна для углеродных материалов, получаемых из различных пеков, в которых образуется упорядоченная мезофаза при температурах 400-450 °С за счет диффузии, перераспределения и упорядочения молекул компонентов пека в маловязком при этих температурах расплаве. Размер и количество упорядоченных областей мезофазы возрастает с увеличением содержания альфа- и бета-компонентов исходного пека, а также с увеличением длительности выдержки пека при данных температурах. Следует отметить, что присутствие в пеках более 8 масс. % кислорода или более 1 масс. % серы не позволяет получить при термолизе упорядоченной мезофазы и далее – графита [4]. Азот в больших концентрациях, по-видимому, аналогично примесям кислорода и серы, также снижает степень дальнего порядка в структуре образующегося при термолизе углеродного материала. Поэтому уже в образце, синтезированном с 10 масс.% меламина,

отсутствует волокнистая морфология. Тем не менее, рентгенофазовый анализ подтверждает наличие графитоподобного ближнего порядка в расположении атомов для всех полученных образцов.

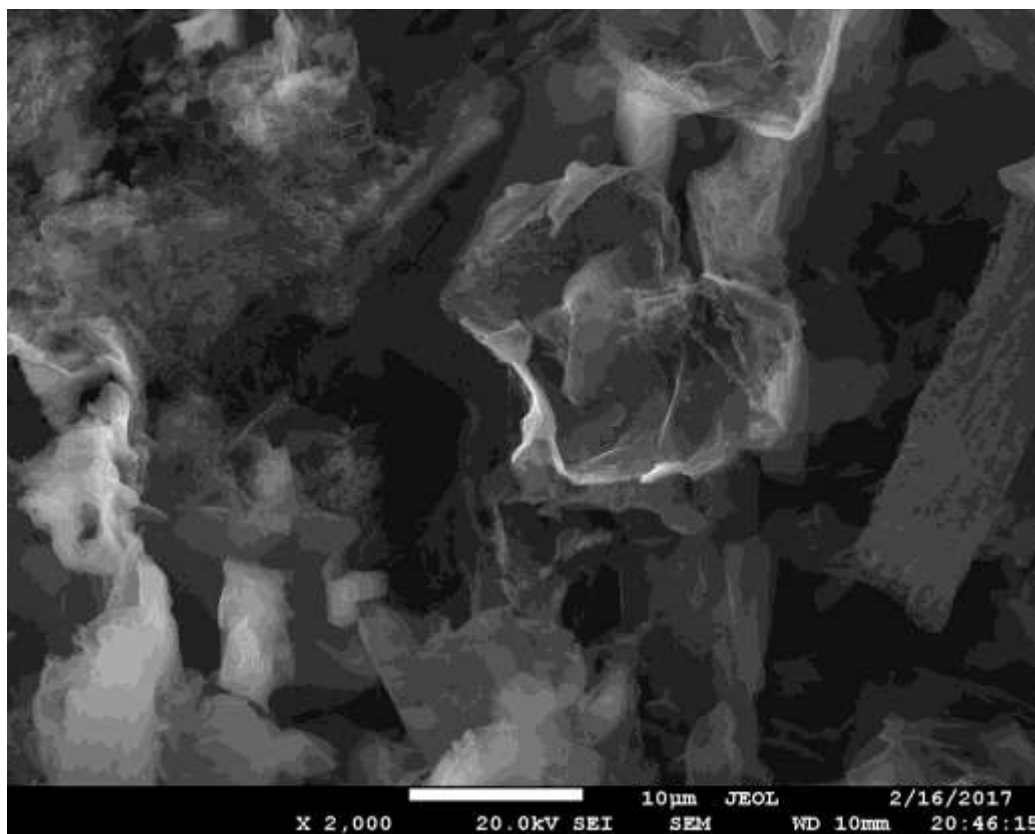


Рисунок 3.1 – Морфология ВТП9 (10 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

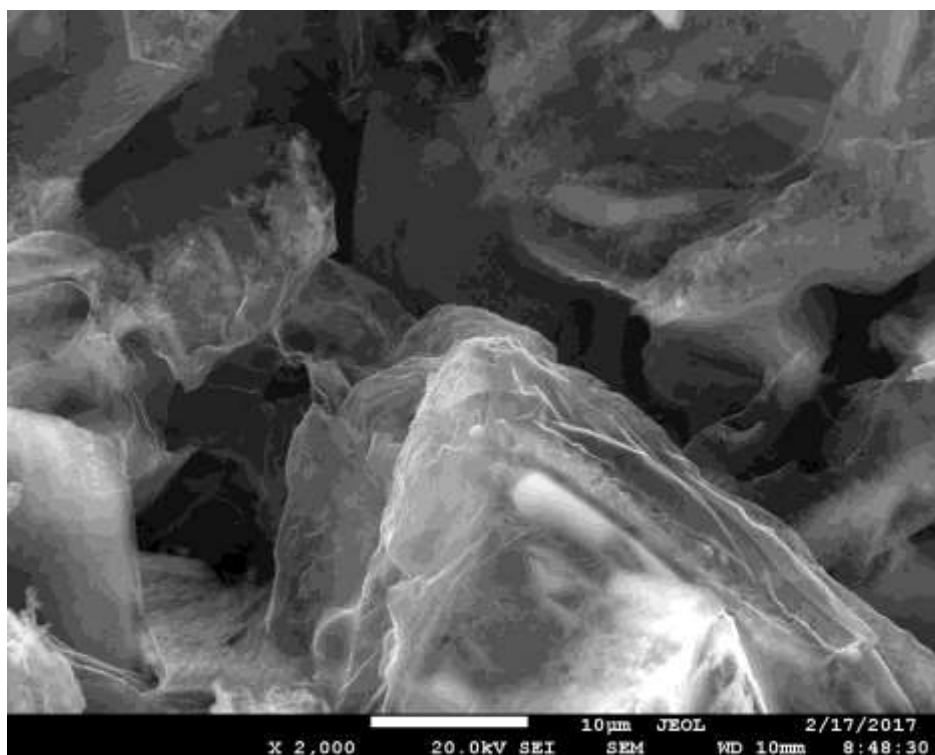


Рисунок 3.2 – Морфология ВТП8 (20 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

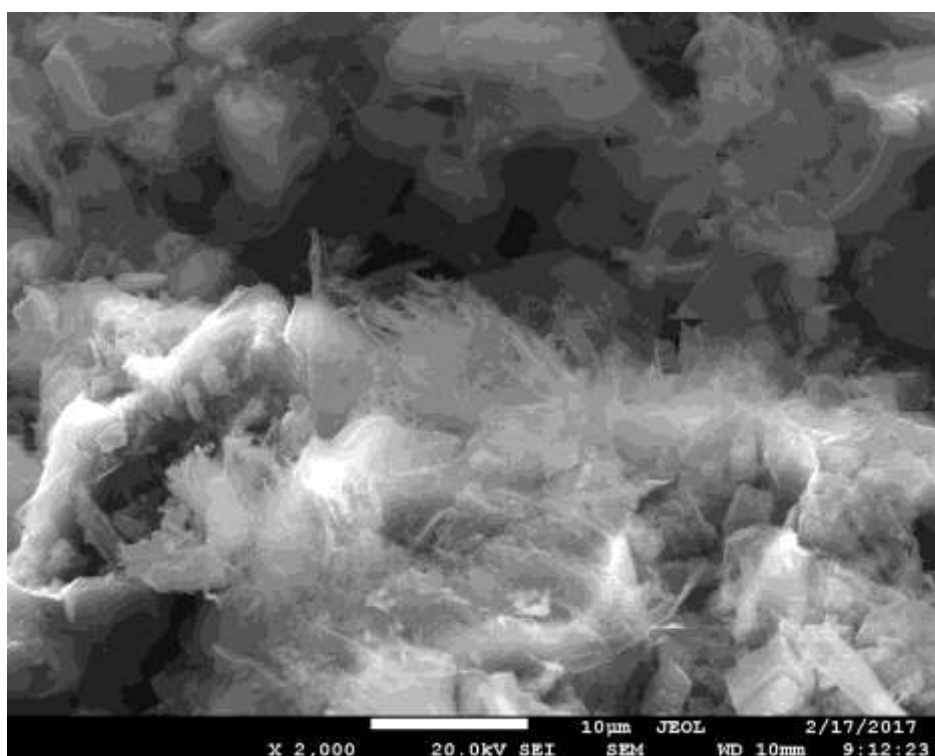


Рисунок 3.3 – Морфология ВТП7 (30 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

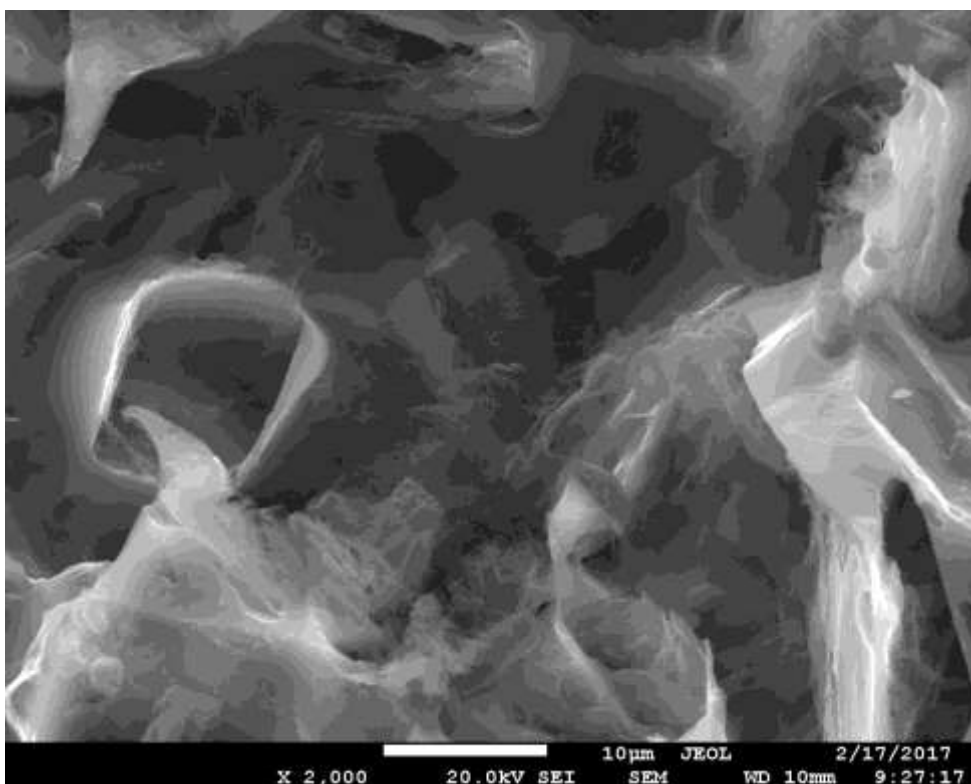


Рисунок 3.4 – Морфология ВТП6 (40 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

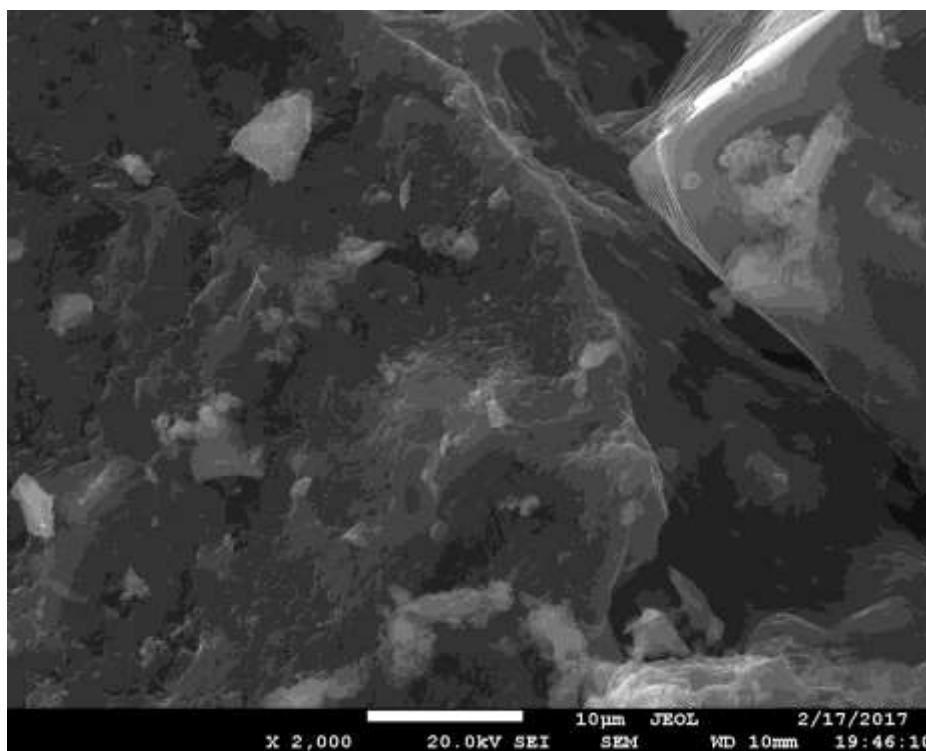


Рисунок 3.5 – Морфология ВТП4 (60 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

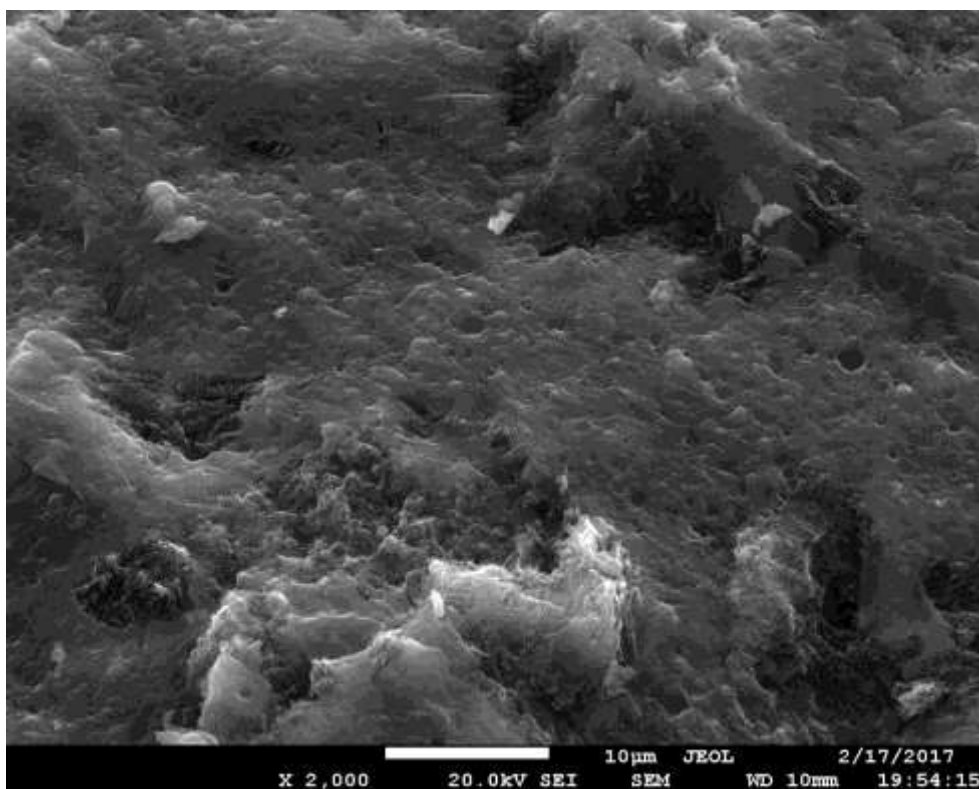


Рисунок 3.6 – Морфология ВТПЗ (70 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

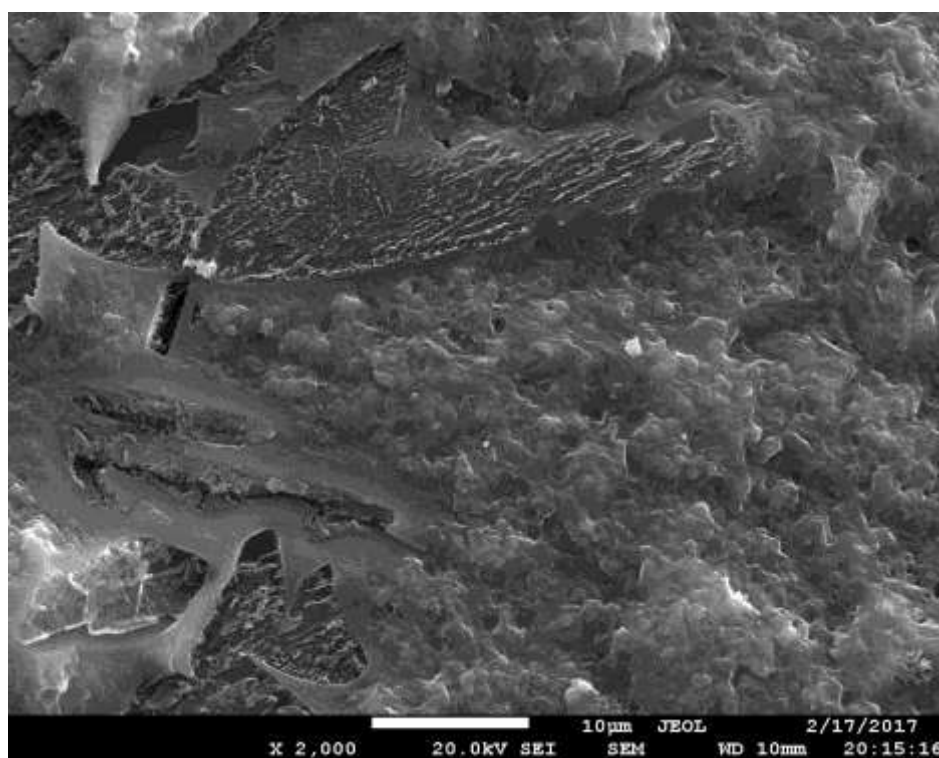


Рисунок 3.7 – Морфология ВТП2 (80 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

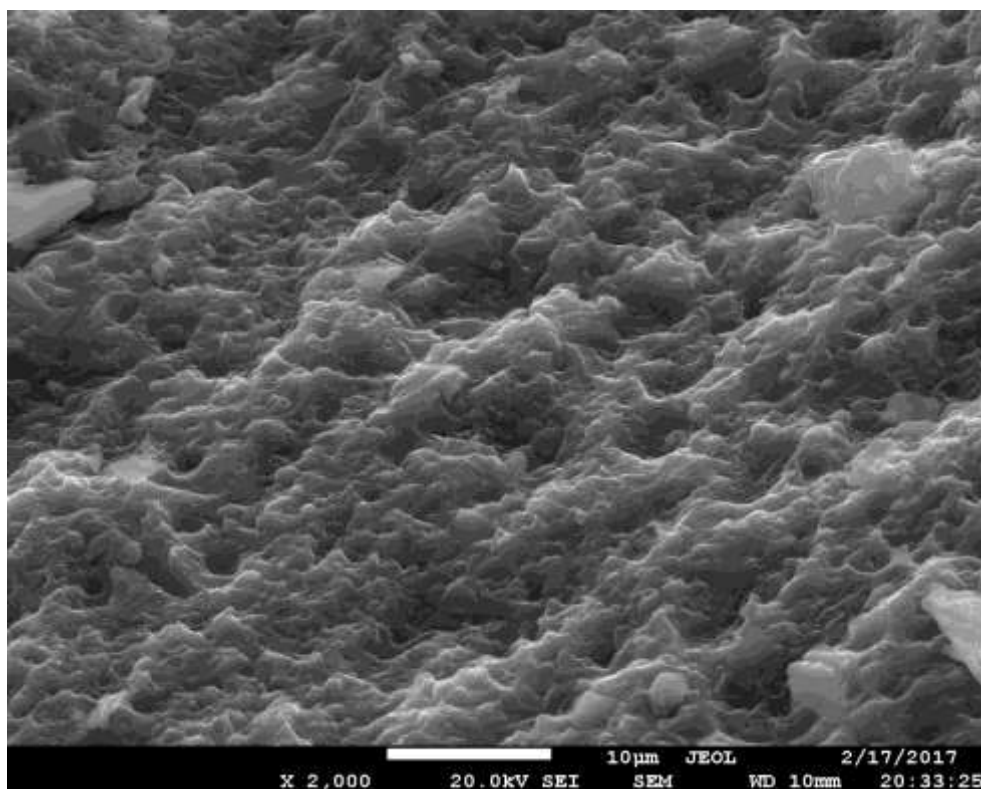


Рисунок 3.8 – Морфология ВТП1 (90 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

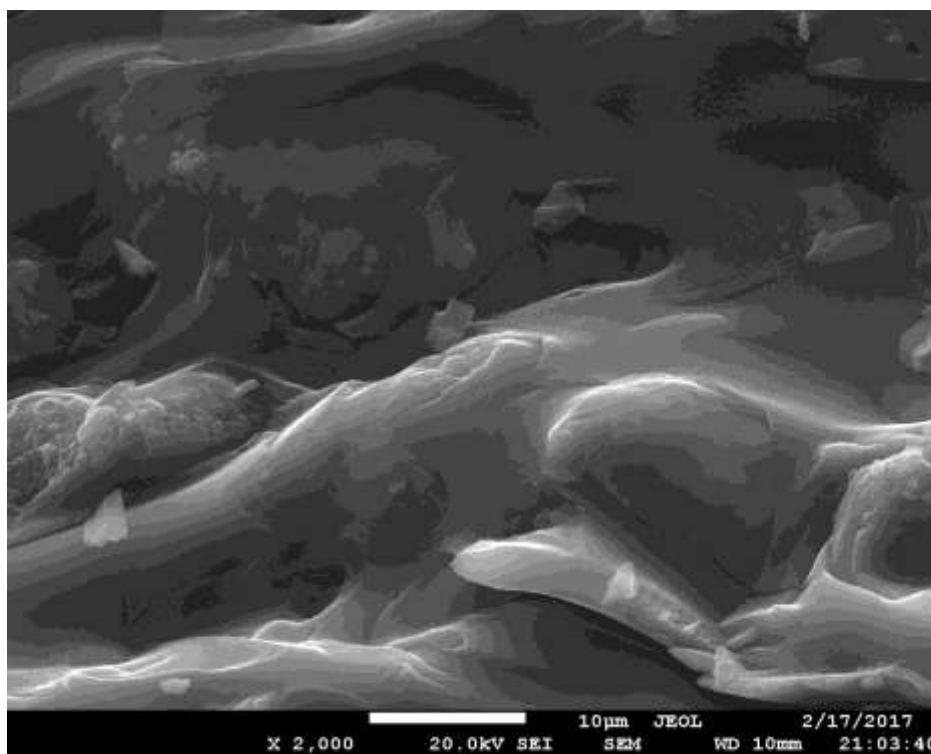


Рисунок 3.9 – Морфология ВТП20 (100 масс. % пека) после термической обработки при 500 °С

3.2 Исследование образцов методом ИК-спектроскопии

Полученные ИК-спектры (рисунок 3.10) заметно изменяются при содержании пека в исходной смеси в группах составов 0-40 и 50-100 масс. %. Характерный пик C_3N_4 , находящийся при $806,25\text{ см}^{-1}$ [1], отсутствует в спектрах образцов с содержанием пека 50-100 масс. %.

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

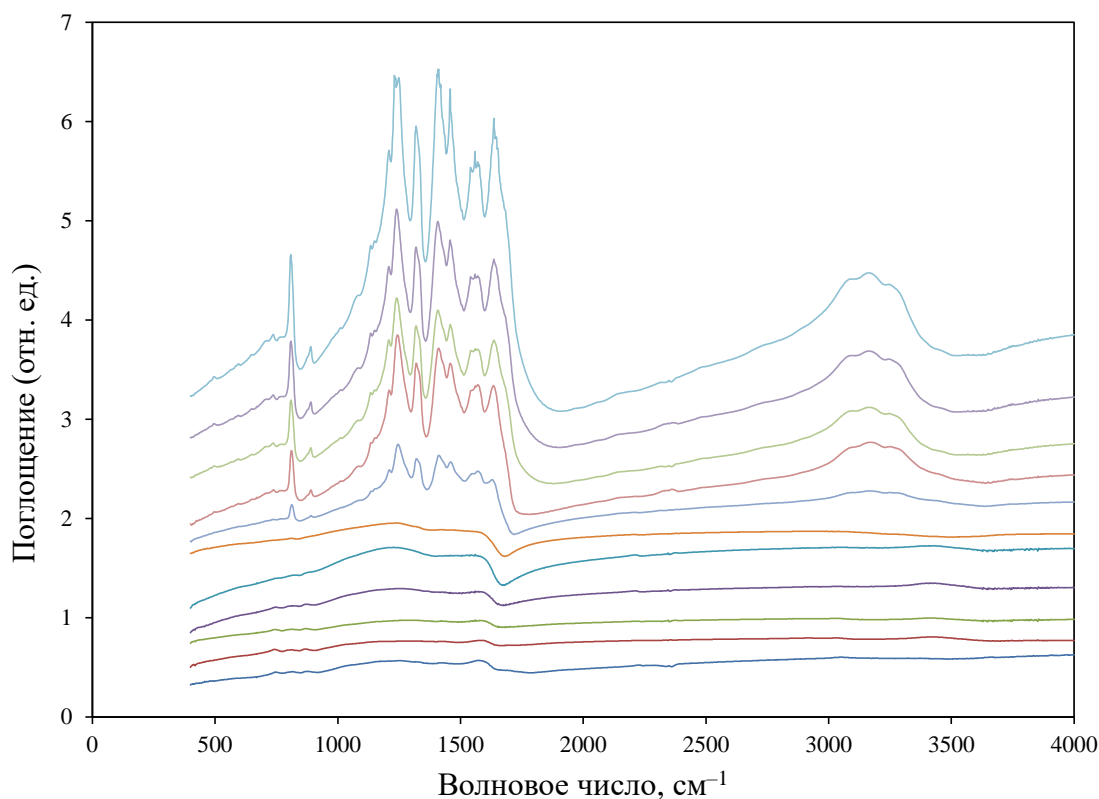


Рисунок 3.10 – ИК-спектрограммы образцов после термической обработки при 500 °C (кривые сверху вниз – образцы, содержащие 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 масс. % пека)

3.3 Результаты исследования образцов методом элементного анализа

Исследование элементного состава по легким элементам С, Н и N было проведено наиболее точным методом сжигания в кислороде на образцах, с содержанием пека от 50 до 100 масс. %, а также на образце чистого нитрида углерода (таблица 3.2).

Особенностью состава является сравнительно высокое содержание водорода в образце чистого нитрида углерода. Это содержание больше соответствует составу мелона, чем C_3N_4 . Тем не менее, этот образец содержит ожидаемое количество азота: 62,5 масс. % N.

Содержание водорода возрастает с увеличением содержания углерода и снижается с ростом содержания азота. Отсюда можно сделать вывод о том, что в структуре твердых растворов водорода связан с углеродом, а не с азотом. Вероятной формой присутствия водорода являются СН-группы аналогичные СН-группам в ароматических углеводородах. В то же время в твердых растворах пренебрежимо малое количество $-NH_2$ и $-NH-$ групп, а азот находится в форме замещенных атомов углерода в структуре графита, пиридиноподобных и пирролоподобных групп.

Таблица 3.2 – Результаты элементного анализа образцов, после термообработки при 500 °С

Образец	Содержание пека, масс. %	Углерод, масс. %	Водород, масс. %	Азот, масс. %
ВТП20	100	93,70-93,85	3,03-3,03	0,56-0,57
ВТП1	90	92,80-92,73	2,81-2,92	2,52-2,50
ВТП2	80	92,39-92,41	2,62-2,66	3,27-3,36
ВТП3	70	87,49-86,95	2,42-2,43	8,08-8,10
ВТП4	60	80,35-80,69	2,14-2,10	16,14-16,01
ВТП5	50	73,74-74,23	1,68-1,74	21,69-21,31
ВТП19	0	35,44-35,15	1,82-1,73	62,17-61,90

3.4 Результаты определения фазового состава

На рисунке 3.11 представлены рентгенограммы образцов после термообработки до 500 °С.

По данным рентгенофазового анализа образцы после термообработки до 500 °С в зависимости от содержания пека имеют различный фазовый состав:

- 1) образцы, содержащие 50-100 масс. % пека, образуют твердый раствор на основе графита; при этом в данных образцах отсутствуют характерные пики C_3N_4 ;
- 2) образец, не содержащий пека, образует чистый C_3N_4 ;
- 3) образцы, содержащие 10-40 масс. % пека, образуют смесь твердого раствора на основе графита 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.

Дифрактограммы двухфазных образцов, содержащие перекрывающиеся пики двух фаз, разделялись на отдельные пики. Положение пика (002) C_3N_4 идентично для всех двухфазных образцов и составляет 27,53-27,58 2θ , совпадающих с пиком чистого C_3N_4 . Положение пика графита (002) остается в узком интервале 25,2-25,9 2θ для всех твердых растворов независимо от содержания пека в образце. Это означает, что межплоскостное расстояние графита, допированного азотом, остается независимым от концентрации азота [10].

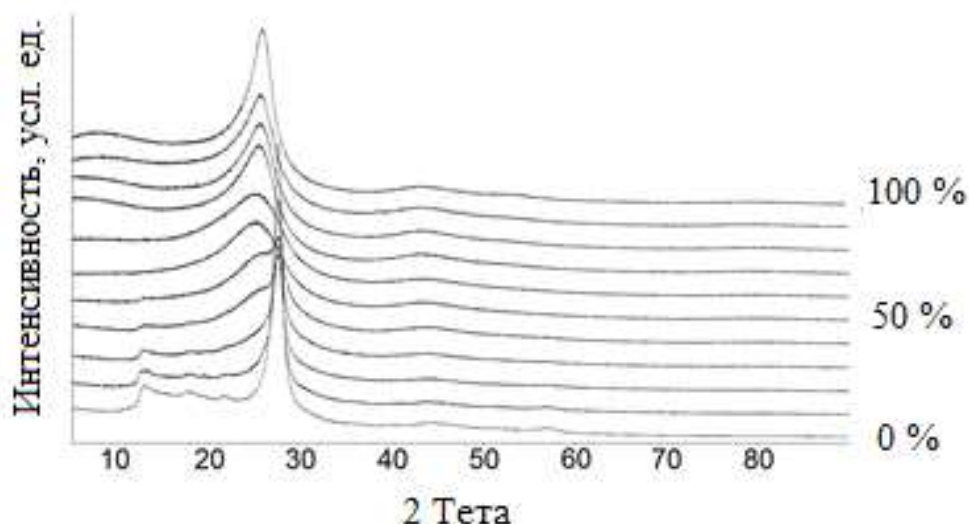


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы образцов после термообработки при температуре 500 °С (Проценты указывают на массовое содержание пека)

3.5 Результаты определения плотности образцов

По данным полученным в ходе измерения пикнометрической плотности (таблица 3.3) построен график зависимости плотности образцов от содержания пека в исходной смеси (рисунок 3.13).

Таблица 3.3 – Пикнометрическая плотность образцов. Объем пикнометра определен по массе воды и по массе толуола

Образец	Содержание пека в исходной смеси, масс. %	Плотность образцов $\rho_{обр}$, г/см ³	
		По водному числу	По толуольному числу
ВТП19	0	2,019	2,026
ВТП9	10	1,966	1,979
ВТП8	20	1,849	1,853
ВТП7	30	1,856	1,861
ВТП6	40	1,789	1,796
ВТП5	50	1,710	1,667
ВТП4	60	1,639	1,643
ВТП3	70	1,569	1,573
ВТП2	80	1,548	1,527
ВТП1	90	1,526	1,498
ВТП20	100	1,501	1,505

Зависимость плотности от содержания пека в образцах имеет сложный характер. Для области составов 0-50 масс. % пека образцы представляют собой смесь двух фаз (чистого C_3N_4 и насыщенного твердого раствора азота в углероде), поэтому для нее характерна линейная зависимость от состава. Для области 50-100 масс. % пека данные образцы являются гомогенными твердыми растворами азота в углероде и зависимость плотности имеет нелинейный вид.

Найденное значение плотности для чистого пека, прокаленного при $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,49\text{ г/см}^3$), совпадает с литературными данными ($1,48\text{-}1,52\text{ г/см}^3$) [4].

Это, а также малое отклонение экспериментальных точек от кривой, служит подтверждением надежности полученных данных.

Рассчитанная по разным моделям структуры плотность чистого нитрида углерода по разным работам составляет $2,22\text{ г}$ [15]. Следует отметить, что рассчитанная плотность мелона оказывается равной $2,08\text{ г/см}^3$ [16]. Измеренная плотность образца, полученного при разложении меламина при $500\text{ }^\circ\text{C}$, оказывается равной $2,03\text{ г/см}^3$, что близко к плотности мелона. Сравнительно низкая плотность, а также высокое содержание водорода в этом образце (таблица 3.1) позволяют предположить, что несмотря на высокую температуру и большое время выдержки при этой температуре, из меламина был получен не C_3N_4 , а мелон $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$. Рентгенограммы обоих веществ настолько близки, что их анализ не позволяет однозначно сделать выбор в пользу одного из этих соединений.

Результаты, полученные при рентгеноструктурном анализе, а также данные об элементном составе, позволяют провести расчет рентгеновской плотности. Эта плотность рассчитана из предположения о бездефектной структуре кристалла и оказывается систематически выше, чем пикнометрическая плотность. Вакансии и межкристаллитные границы в структуре углеродного материала заметно снижают его общую плотность. Тем не менее, общий характер зависимости рентгеновской плотности хорошо согласуется с характером зависимости пикнометрической плотности. Более значительная разница между рентгеновской и пикнометрической

плотностями для образцов с высоким содержанием азота может свидетельствовать о большем числе дефектов в них.

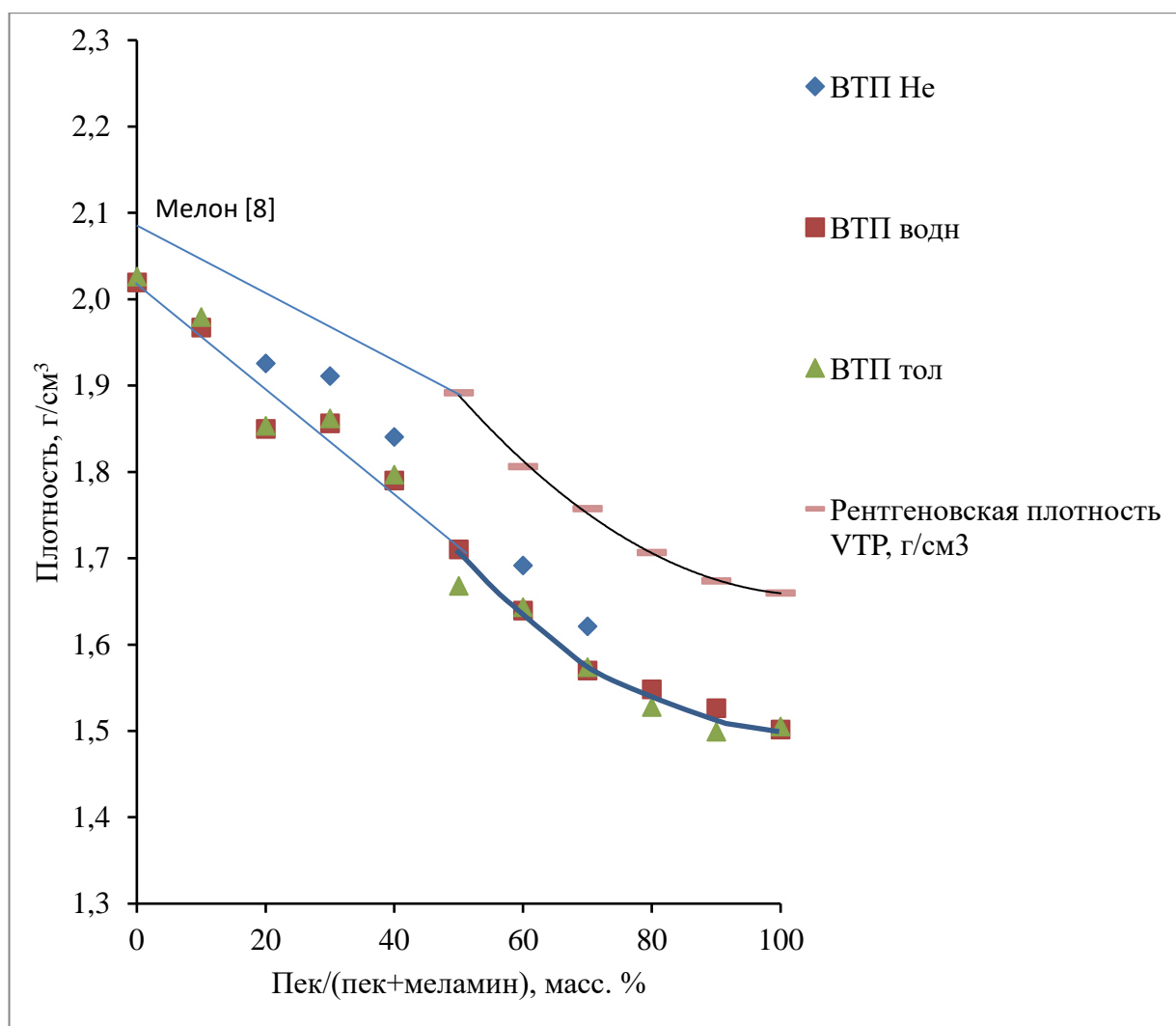


Рисунок 3.12 – График зависимости плотности образцов от содержания пека в исходной смеси: \blacklozenge – плотность, определенная на гелиевом пикнометре; \blacksquare – плотность по водному числу; \blacktriangle – плотность по толуольному числу

Ряд образцов был дополнительно исследован на гелиевом пикнометре Micromeritics AccuPyc II 1340. Навеску 200 мг образца предварительно перемололи в агатовой ступе и поместили в калиброванную камеру пикнометра объемом 1 мл, которая заполняется гелием. Молекула гелия намного меньше молекулы толуола и способна проникать в более мелкие поры. Поэтому на гелиевом пикнометре были

получены несколько более высокие значения плотности (таблица 3.4), но в целом они хорошо согласуются с полученными данными плотности по толуолу и имеют аналогичный характер зависимости (рисунок 3.12).

Таблица 3.4 – Плотность, определенная по данным гелиевого пикнометра

Образец	Содержание пека, масс. %	Плотность, г/см ³
ВТП19	0	1,911
ВТП9	10	1,863
ВТП8	20	1,925
ВТП7	30	1,910
ВТП6	40	1,840
ВТП4	60	1,691
ВТП3	70	1,621

3.6 Результаты термического анализа

По данным анализа (рисунки 3.13-3.23) были построены два графика, которые обобщают образцы по температурам превращения и температуре разложения двух фаз, где одна фаза – нитрид углерода, который разлагается выше 500 °С, вторая фаза – твердый раствор азота в углероде, разлагающаяся при более высоких температурах.

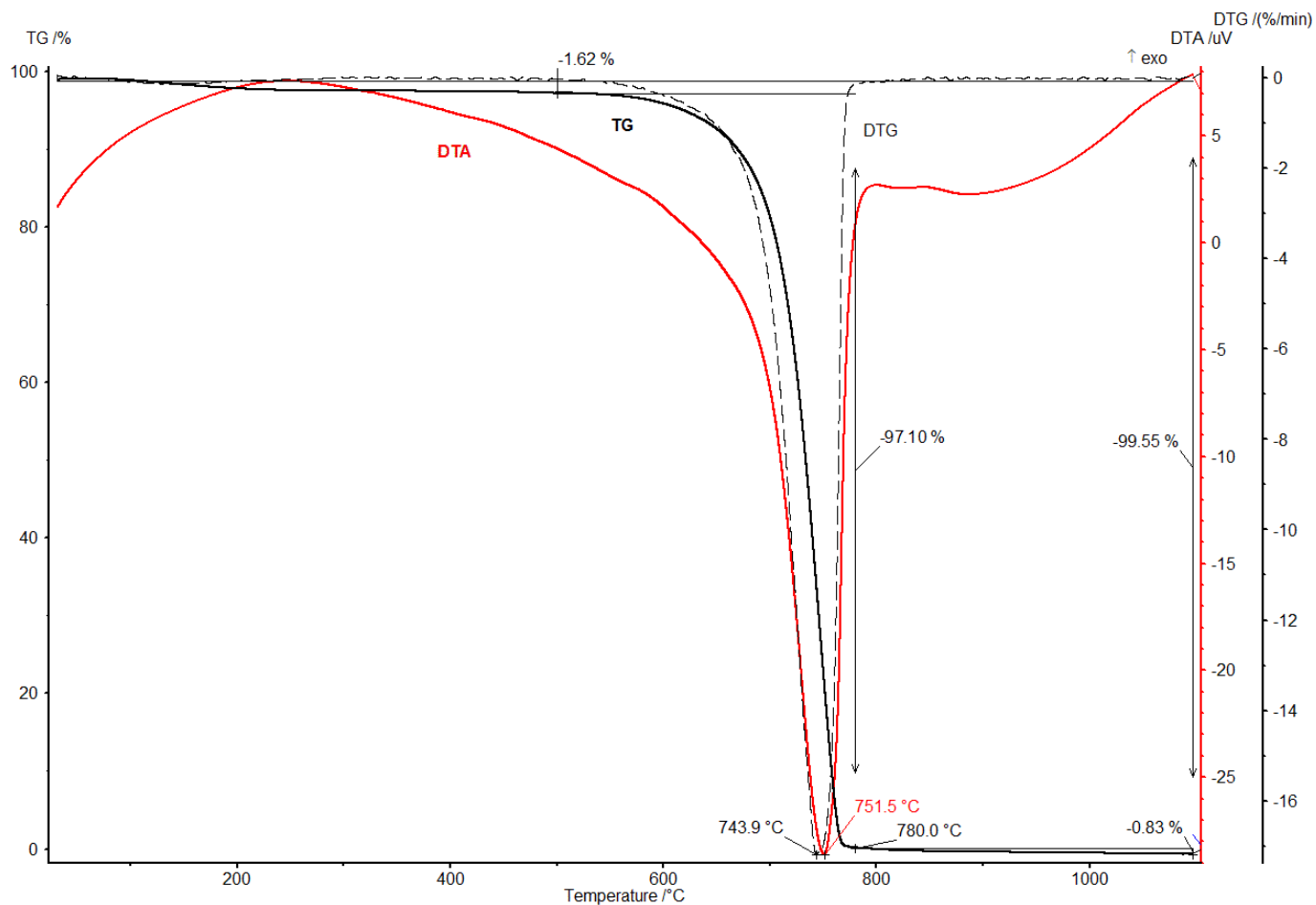


Рисунок 3.13 – Результаты термического анализа образца (0 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

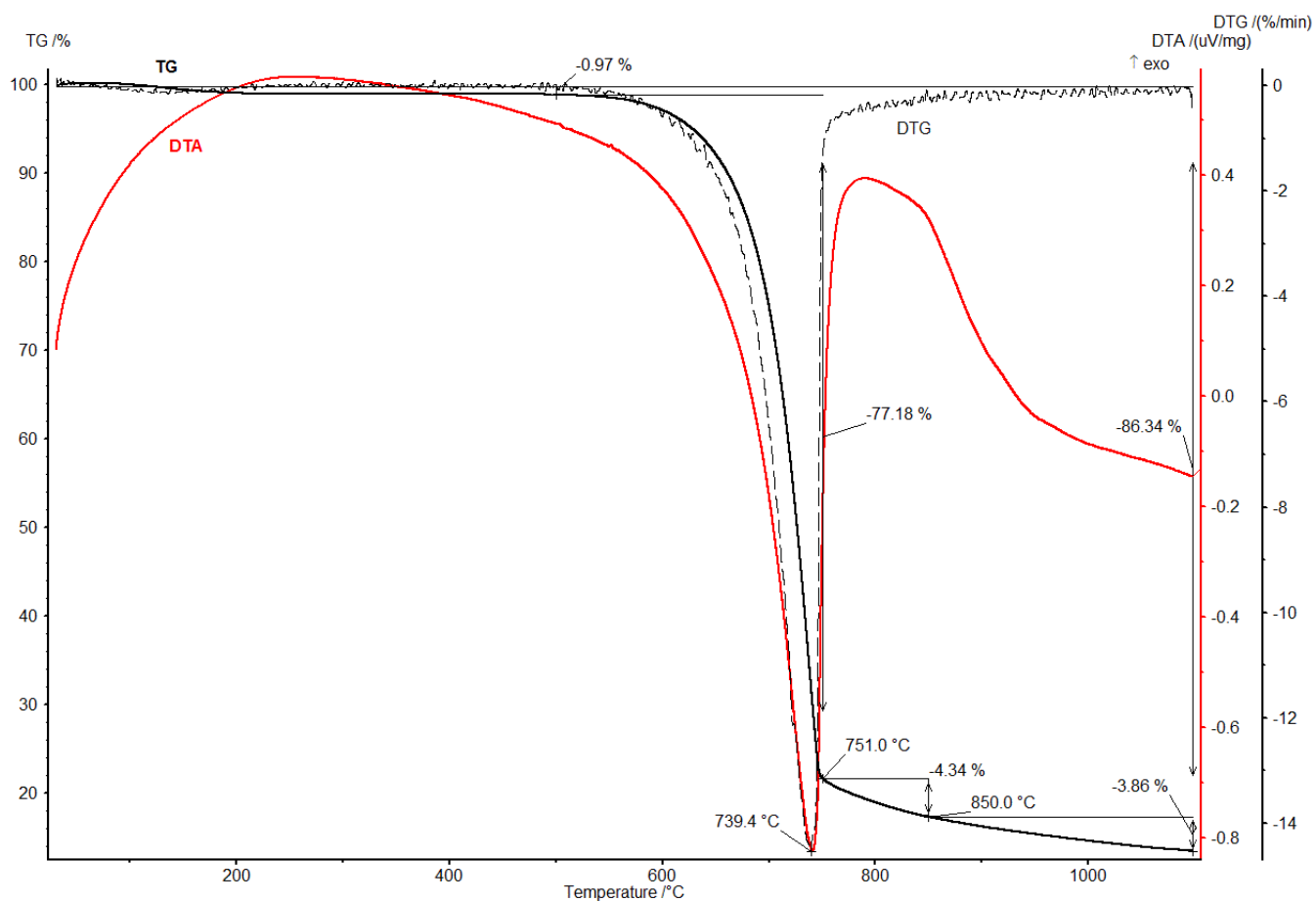


Рисунок 3.14 – Результаты термического анализа образца (10 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

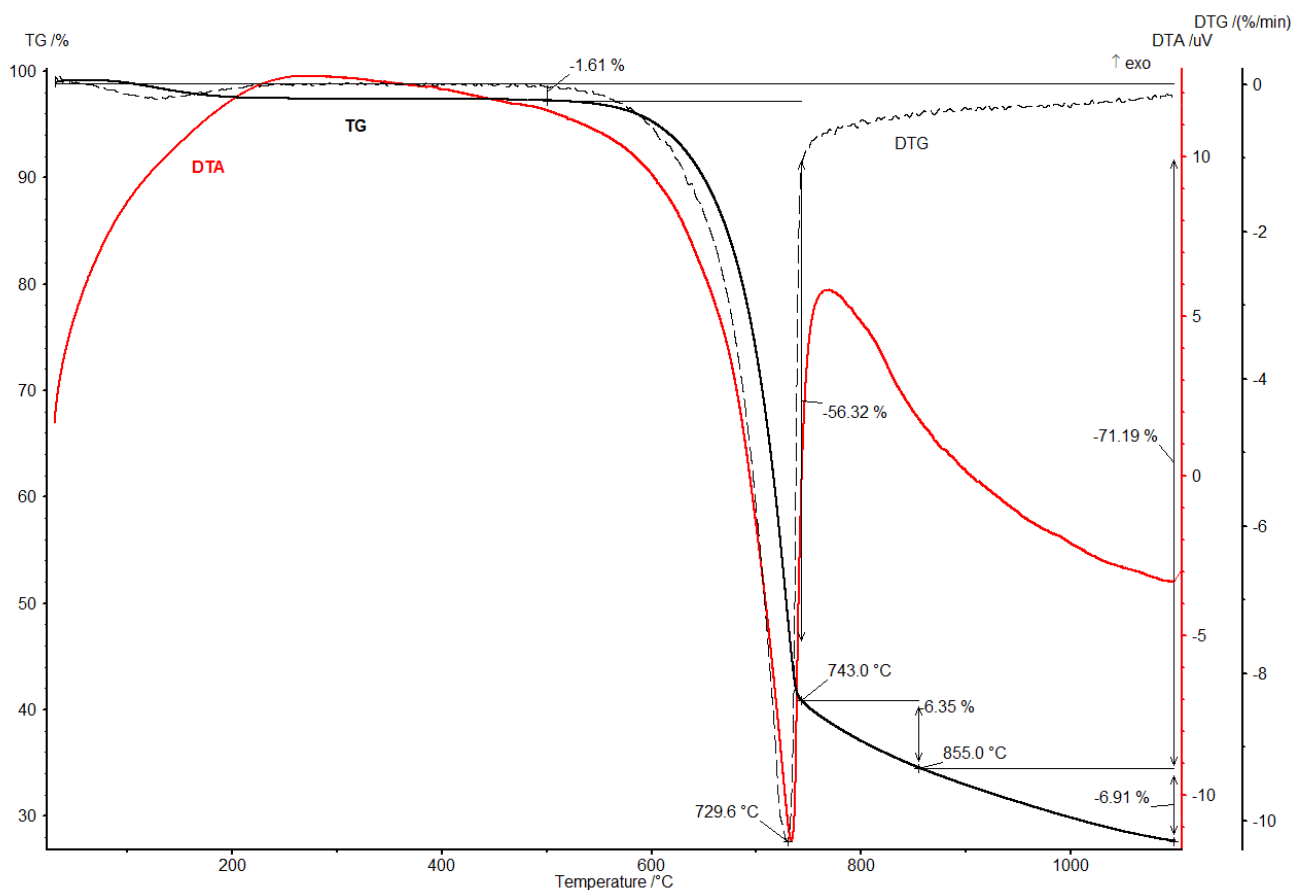


Рисунок 3.15 – Результаты термического анализа образца (20 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

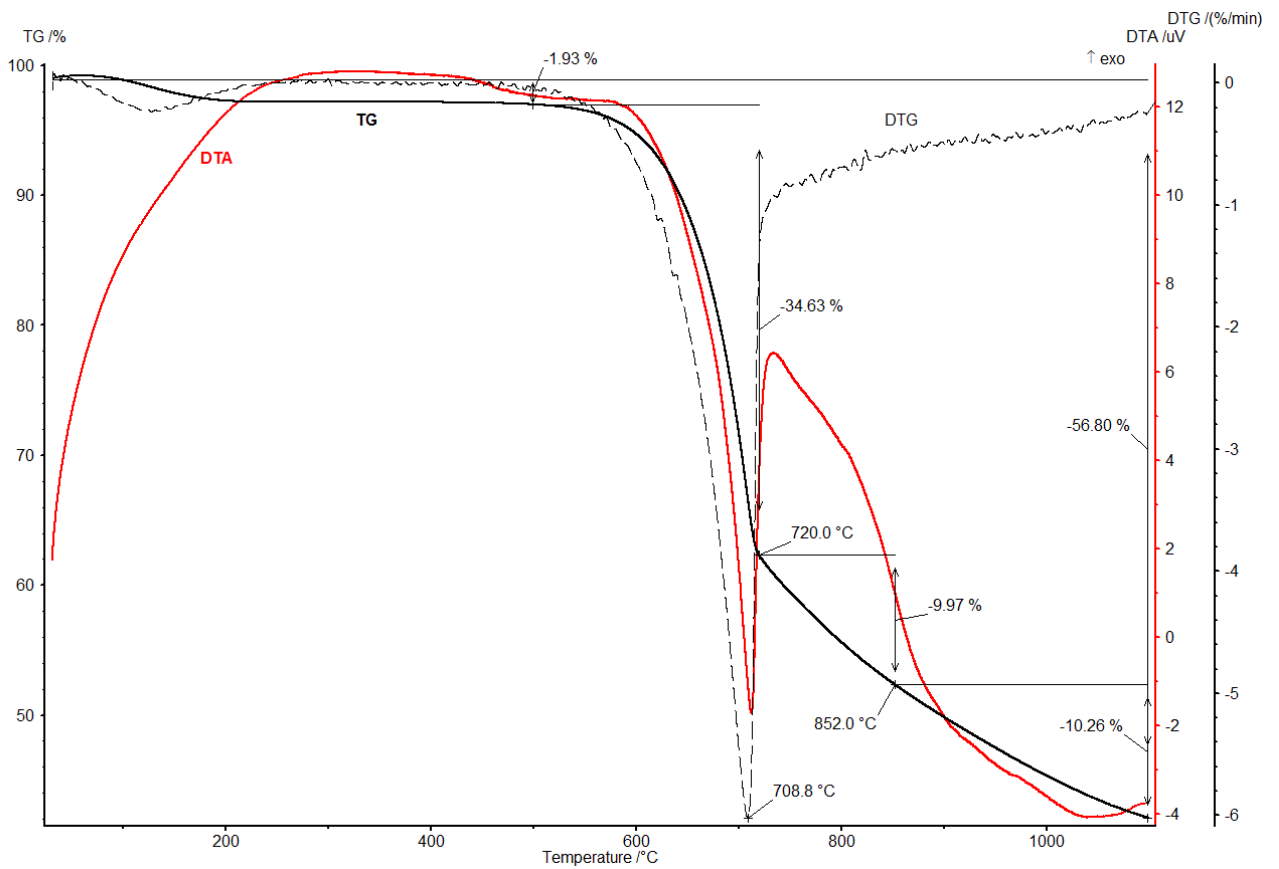


Рисунок 3.16 – Результаты термического анализа образца (30масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

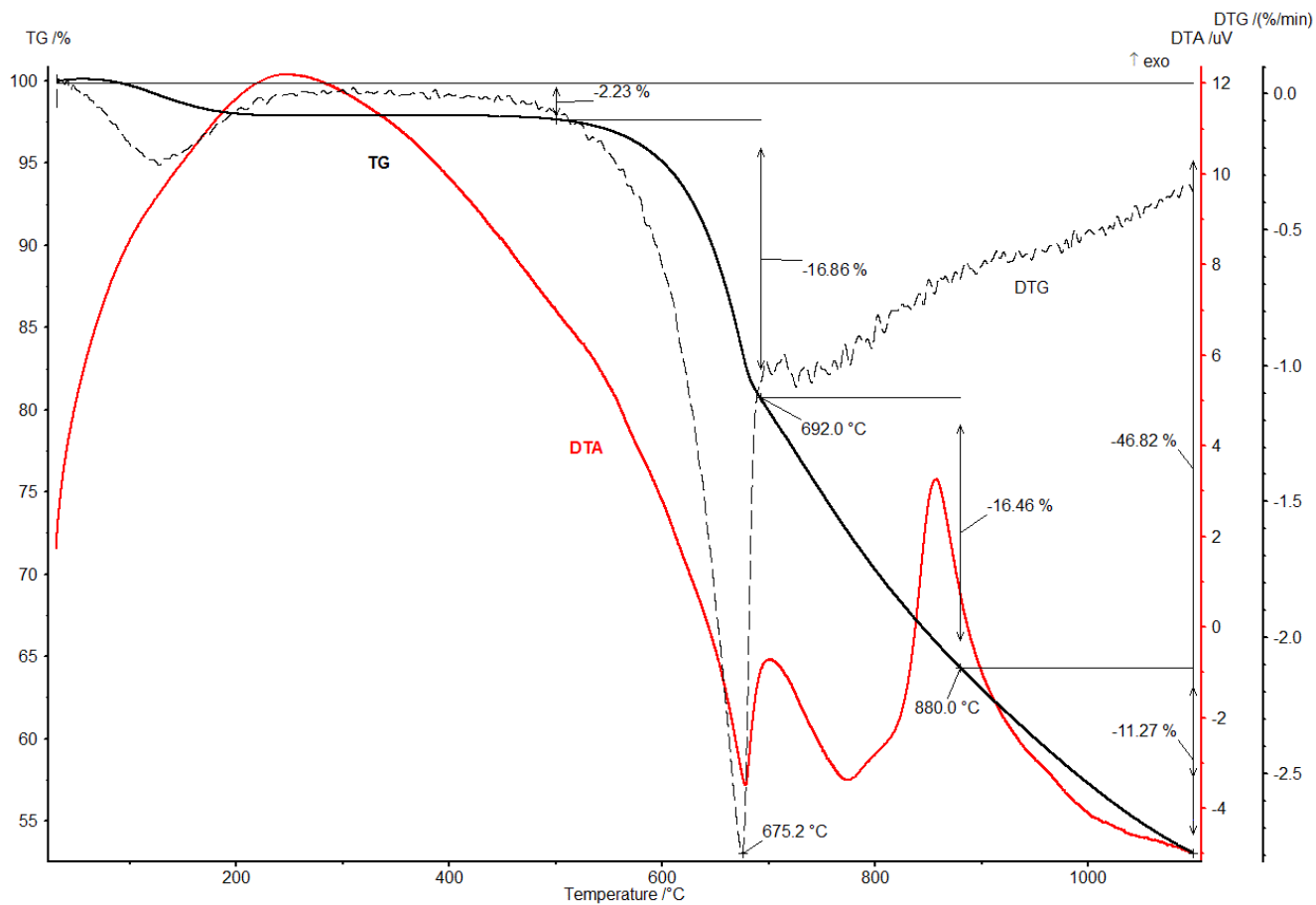


Рисунок 3.17 – Результаты термического анализа образца (40масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

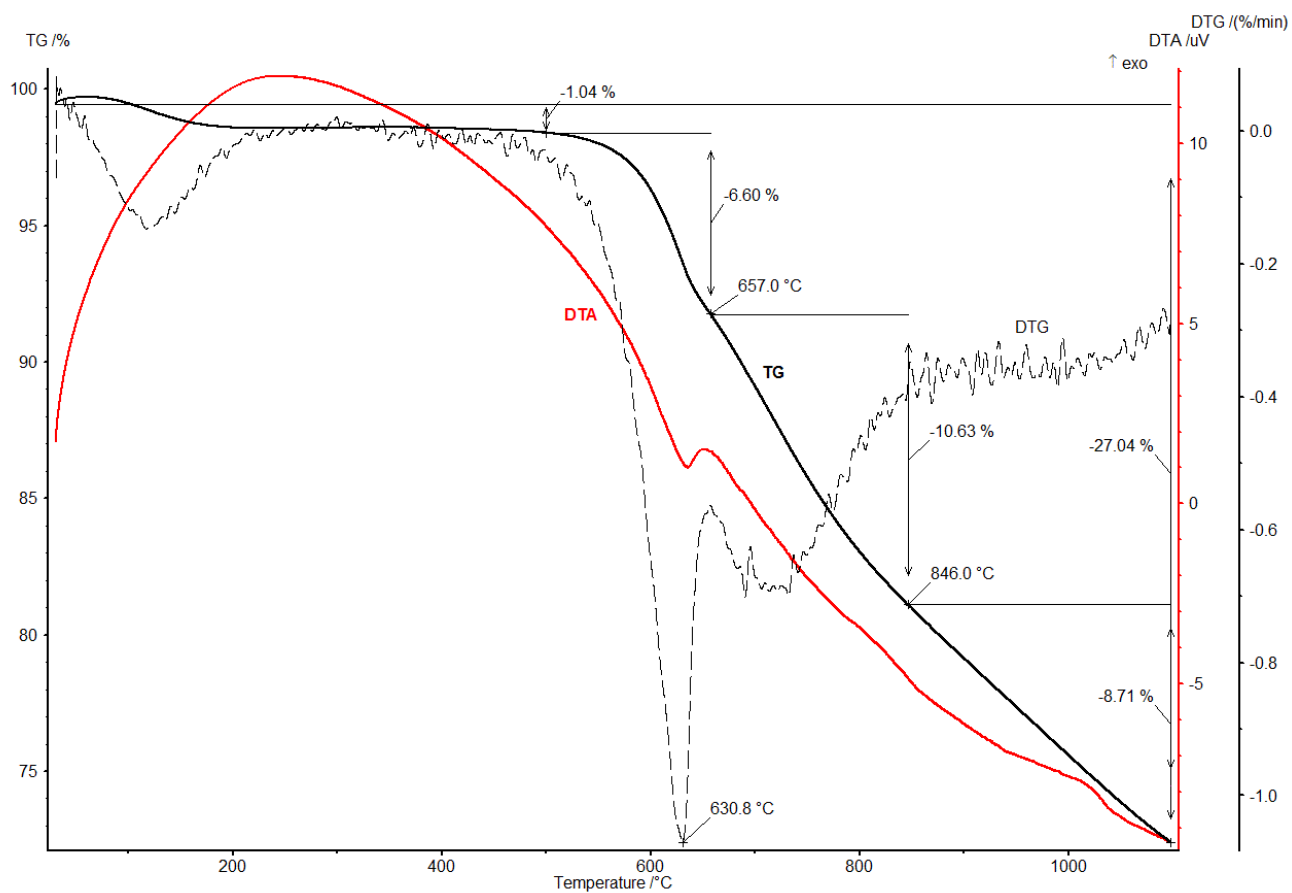


Рисунок 3.18 – Результаты термического анализа образца (50масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

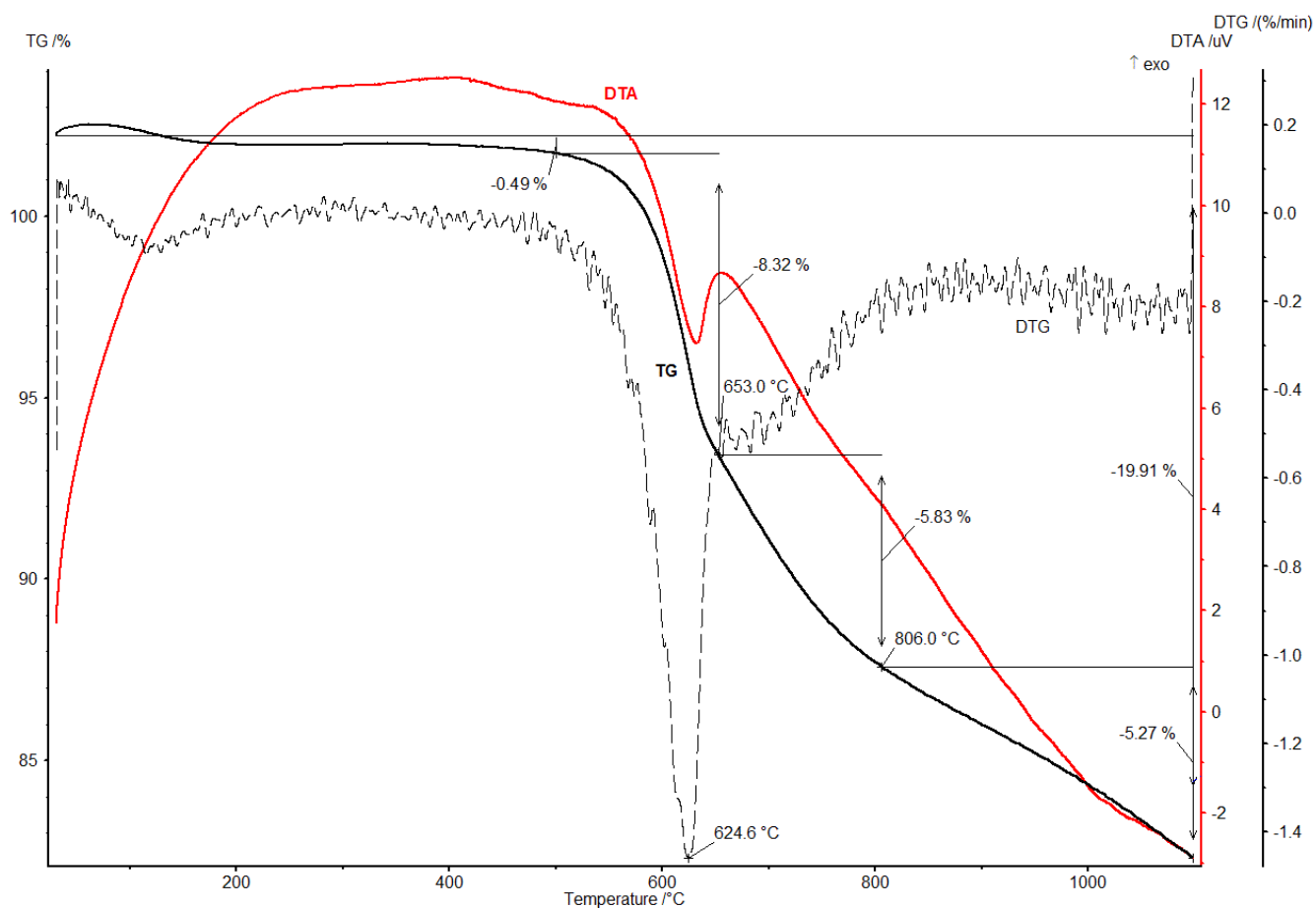


Рисунок 3.19 – Результаты термического анализа образца (60 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

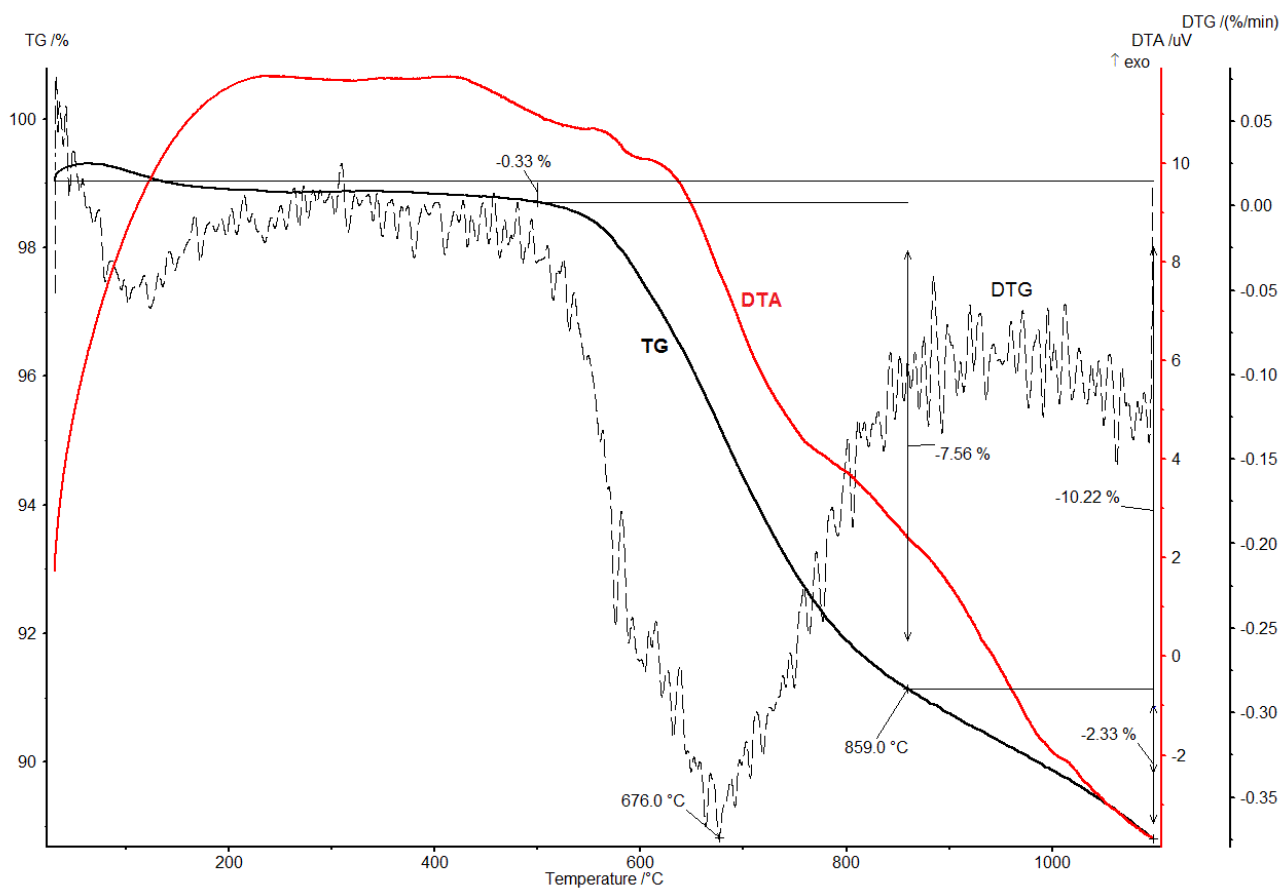


Рисунок 3.20 – Результаты термического анализа образца (70 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

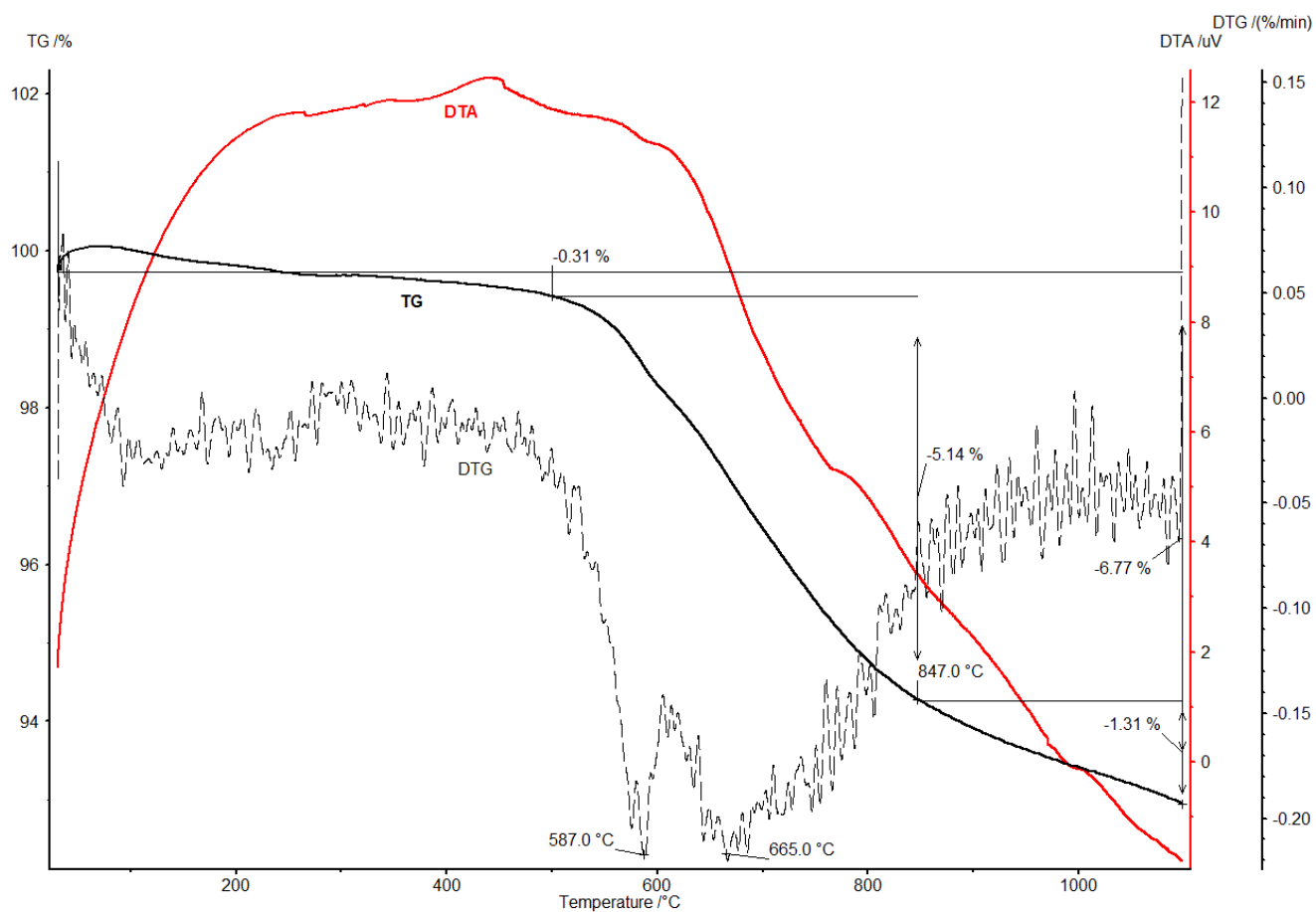


Рисунок 3.21 – Результаты термического анализа образца (80 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

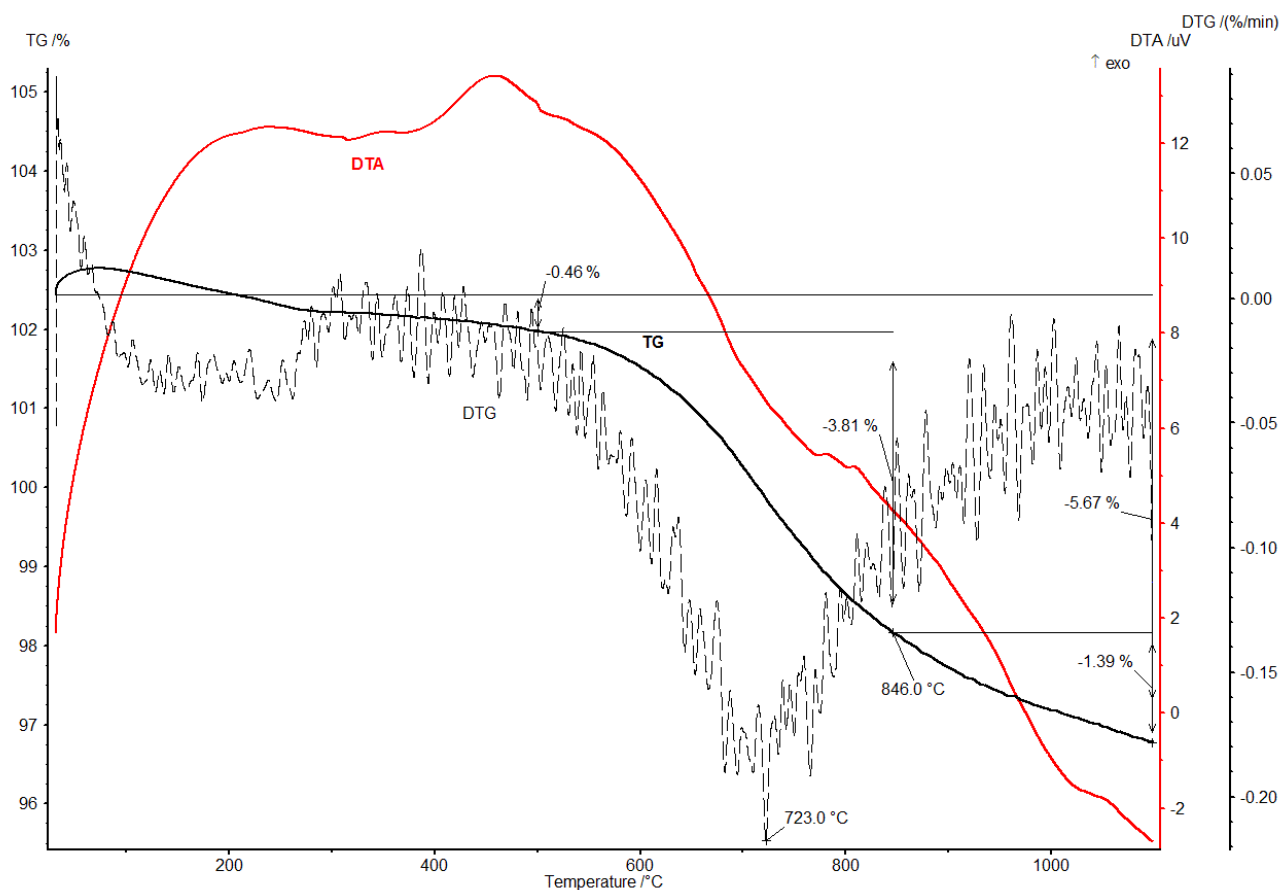


Рисунок 3.22 – Результаты термического анализа образца (90 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

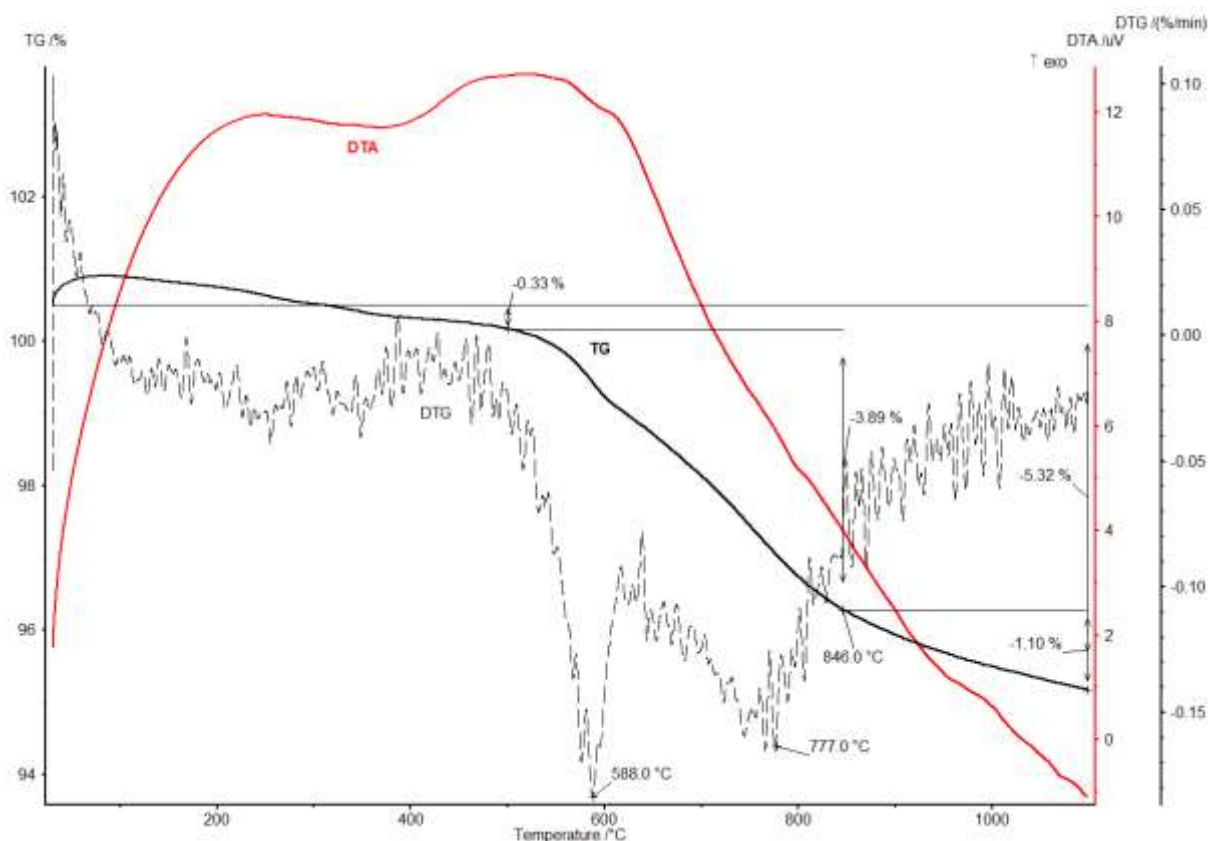


Рисунок 3.23 – Результаты термического анализа образца (100 масс. % пека):
 кривая термогравиметрического анализа (TG); кривая дифференциально-
 термического анализа (DTA);
 дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG)

Кривая TG показывает даже незначительные (менее 0,2 масс. %) изменения массы при каких-либо химических реакциях, в том числе при термическом разложении. Кривую TG для образцов можно разделить на несколько ступеней. Для более подробного разделения на этапы разложения удобно пользоваться производной от кривой потери массы DTG. Там где происходит более быстрое уменьшение массы, на DTG наблюдается минимум в форме острого или пологого пика. Также с помощью кривой DTG можно определить температуру, при которой происходит смена этапа быстрой потери массы на этап более медленной потери массы. Температуры смены скорости потери массы служили для разделения на этапы процессов разложения C_3N_4 и твердых растворов.

Первый этап находится в интервале 30-500 °С и сопровождается незначительной потерей массы (1-2 масс.%). На этом этапе происходит десорбция молекул воды, что подтверждается пиком на масс-спектре компонентов атмосферы над образцом в ходе ранее проведенных исследований. Собственно материал образца получен длительной выдержкой при 500 °С и не изменяет массы вплоть до этой температуры.

Второй этап для двухфазных образцов сопровождается сравнительно быстрой потерей массы и выделением ряда газообразных продуктов (азот, дициан), соответствующих разложению нитрида углерода. Температура максимальной скорости разложения нитрида углерода является температурой минимума на кривой DTG. Далее определялась температура конца разложения нитрида углерода как точка перехода от пика к более пологой части кривой DTG. Аналогично обрабатывалась часть кривой DTG в диапазоне 700-1100 °С, в котором происходит разложение твердых растворов азота в углероде. Определившись с этими температурами можно разделить TG на ступени и определить для каждого этапа потерю массы. Эти значения, полученные для всех этапов, можно использовать для дальнейшего сравнения образцов между собой.

На третьем этапе происходит сравнительно быстрое разложение твердого раствора. На кривой DTG данный участок имеет относительно высокие значения скорости разложения, в то время как DTG на четвертом этапе имеет вид почти горизонтальной кривой с более низкими скоростями разложения, что характеризует медленный распад твердого раствора. Существование двух этапов разложения твердых растворов может быть объяснено присутствием в структуре раствора трех типов атомов азота: пиридино- и пирролоподобных и графитоподобных. Первые два типа азота являются менее прочно связанными и, вероятно, удаляются первыми при нагревании. Более прочно связанные графитоподобные атомы азота удаляются только при нагревании выше 900 °С, на втором этапе разложения твердых растворов.

Полученные значения характерных температур превращений можно представить в виде графика в зависимости от состава (рисунок 3.24).

Температура максимальной скорости разложения нитрида углерода плавно снижается от 743,9 до 675,2 °С при переходе от образца чистого C_3N_4 к образцу, синтезированному с 50 масс. % пека. Аналогично снижается температура завершения этого процесса от 780 до 692 °С. Температура начала разложения для всех образцов одинакова и равна 500 °С. Более того, кривые потери массы с высокой точностью совпадают на этапе разложения C_3N_4 , что говорит об одинаковом механизме разложения C_3N_4 во всех образцах. Выше по температуре идет более широкий интервал разложения твердого раствора. Нитрид углерода разлагается в узком интервале температур, и ведет себя как чистая фаза. Твердый раствор имеет переменное содержание азота и по мере прокаливании до 1100 °С, образцы теряют азот, причем потеря азота это не один короткий процесс, а длительный процесс, причем вместе с азотом продолжается выделение водорода и СО.

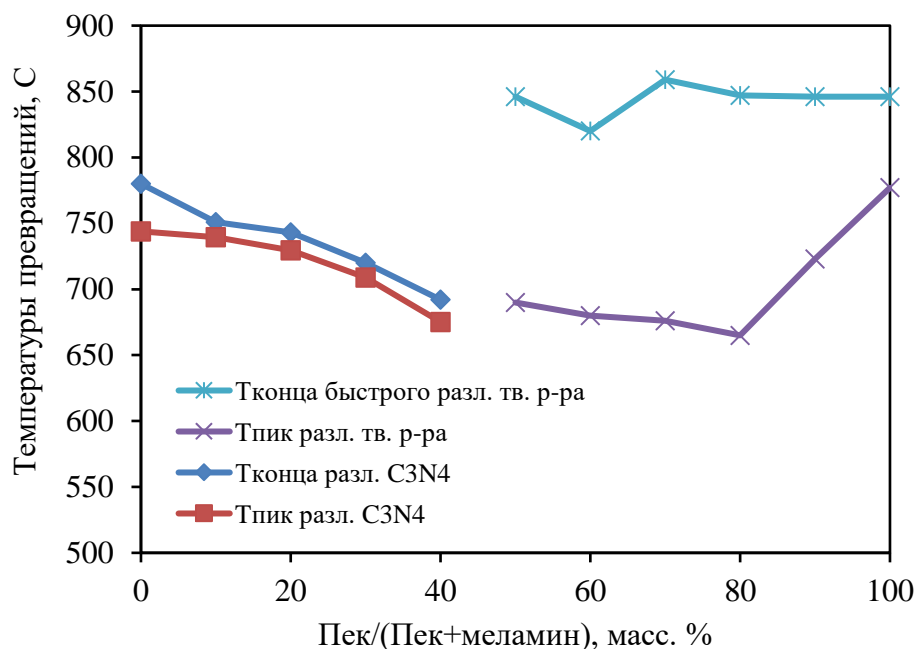


Рисунок 3.24 – Температурные интервалы разложения нитрида углерода и твердых растворов азота в углероде

Линия на графике, которая соответствует температуре завершения быстрого этапа разложения твердого раствора, почти горизонтальна, а кривые температур разложения нитрида углерода показывают уменьшение температур с повышением содержания пека, что является следствием уменьшения количества нитрида углерода в двухфазных образцах.

Температуры максимальной скорости разложения твердых растворов несколько снижаются с повышением содержания в них азота.

Второй график представляет изменение массы образцов на разных этапах (рисунок 3.25). Кривая потери воды показывает насколько порист материал и высока его площадь поверхности. Образцы с 0-40 масс. % пека пористые, содержат в виде рыхлых чешуек нитрид углерода, остальные более монолитные образцы. Кривая общей потери массы линейна для образцов, с содержанием пека от 0 до 50 масс. %, а далее нелинейна в области твердых растворов. Линия разложения нитрида углерода находится в двухфазной области линейна и при 50 масс. % потеря массы стремится к нулю.

Общая потеря массы при разложении твердых растворов (в диапазоне 700-1100 °С) имеет пологий максимум около 40-50 масс. % пека. Это согласуется с наибольшим содержанием этой фазы в образце, синтезированном из смеси с 50 масс. % пека.

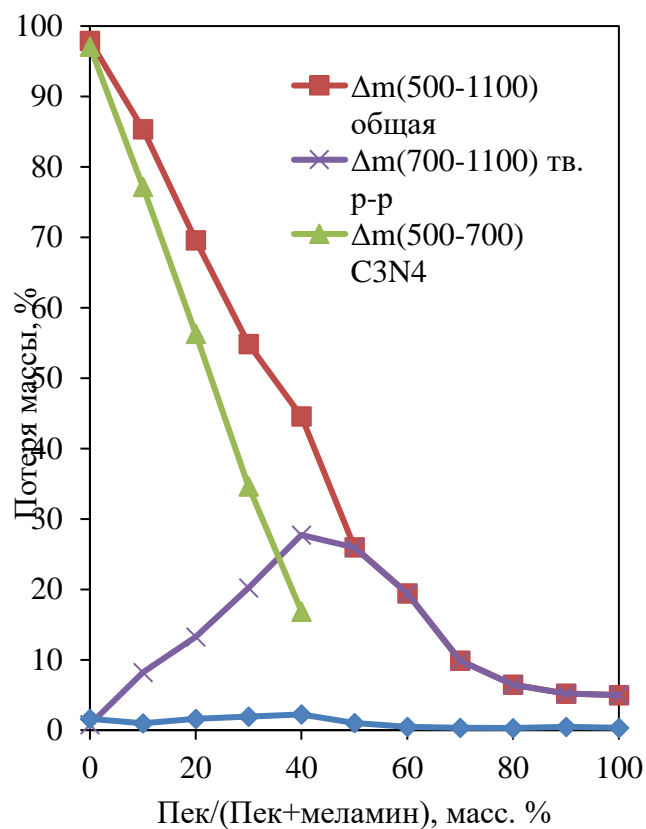


Рисунок 3.25 – Потеря массы при термоанализе от 30 до 1100 °С

Результаты термоанализа хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и так же подтверждают, что образцы, приготовленные из смесей с 50-100 масс. % пека, образуют твердый раствор азота в углероде со структурой малоупорядоченного графита. Образец, приготовленный с 100 масс.% меламина, образует чистый C_3N_4 . Образцы, приготовленные из смесей в интервале 10-40 масс. % пека, образуют смесь фаз насыщенного твердого раствора и C_3N_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовали структуру и свойства допированных азотом углеродных материалов, полученных термолизом смесей высокотемпературного каменноугольного пека и меламина.

Исследование морфологии образцов после термической обработки при 500 °С показало постепенное изменение структуры образцов от рыхлых чешуек C_3N_4 через макропористый твердый раствор в плотный слоистый графитоподобный углерод. Фазовый состав образцов определен анализом ИК-спектров и рентгенофазовым анализом. Согласно ИК-спектрам азот расположен не в форме отдельных островков со структурой C_3N_4 , а распределен случайным образом в графеновых листах.

По данным рентгенофазового анализа образцы после термообработки до 500 °С в зависимости от содержания пека имеют различный фазовый состав: образцы, содержащие 50-100 масс. % пека, образуют твердый раствор азота в углероде со структурой графита; образец, не содержащий пека, образует чистый C_3N_4 ; образцы, содержащие 10-40 масс. % пека, образуют смесь твердого раствора на основе графита и C_3N_4 .

Элементный анализ на С, Н, N дал возможность определить, что после термолиза при 500 °С максимальное содержание азота в углерод-азотном материале достигает 22 масс. %.

Пикнометрическая плотность пека после термообработки при 500 °С хорошо совпадает с литературными данными. Измеренная плотность образца, полученного термолизом чистого меламина, а также результаты элементного анализа дают возможность предположить, что при 500 °С из меламина был получен не C_3N_4 , а мелон $[C_6N_7(NH_2)(NH)]_n$. Но так как рентгенограммы нитрида углерода и мелона в пределах экспериментальной погрешности совпадают, невозможно однозначно определить, какое именно из этих двух соединений было получено.

Результаты термического анализа показали, что в двухфазных образцах при нагревании до 1100 °С последовательно разлагаются две фазы: фаза нитрида углерода, которая разлагается выше 500 °С, и вторая фаза – твердый раствор азота

в графитоподобном углероде. Для анализа процесса разложения кривая TG может быть разбита на четыре характерные ступени. На первом этапе от 20 до 500 °С потеря массы в 1-2% происходит за счет потери адсорбированной образцом воды. Второй этап (500-700 °С) – разложение нитрида углерода, а третий и четвертый этапы (700-900 и 900-1100 °С) соответствуют двухстадийному разложению твердого раствора: быстрой и медленной стадии соответственно. Протекание разложения твердого раствора в две стадии можно объяснить присутствием в материале трех типов азота: сравнительно слабо связанного пиридиного- и пирролоподобного азота и более прочно связанного графитоподобного (изоморфно замещающего атомы углерода в решетке графита) азота. На последнем этапе (выше 900 °С) предположительно происходит разложение твердого раствора с наиболее прочно связанным графитоподобным азотом.

Исследования показали, что при замене атома углерода на атом азота в решетке графита проявляются новые электронные свойства, в том числе увеличивается его электропроводность. Электрические и химические свойства углеродных материалов, допированных азотом, делают его перспективным материалом для производства электродов суперконденсаторов [17], аккумуляторных батарей и топливных элементов [18], анодов для получения H_2O_2 , селективных адсорбентов, газовых сенсоров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cao, S. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride / S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 2150-2176.
2. Deng, Y. Review on recent advances in nitrogen doped carbons: preparations and applications in supercapacitors / Y. Deng, Y. Xie, X. Ji, K. Zou // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2016 – V. 4(4). – P. 1144-1173.
3. Техническая энциклопедия. Т. 16: Патока – подвижные мосты / гл. ред. Л.К. Мартенс. – М.: Сов. энцикл., 1932. – 950 с.
4. Привалов, В. Е. Каменноугольный пек / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. – М.: Metallurgy. 1981. – 208 с.
5. Гасик, М.И. Электроды рудовосстановительных электропечей. – М.: Metallurgy. 1984. – 248 с.
6. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства: учебное пособие / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов, – М.: Metallurgy. 1982. – 359 с.
7. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1990 г. – 336 с.
8. M.-S. Lee, M. Park, H.Y. Kim, S.-J. Park, Effects of microporosity and surface chemistry on separation performances of N-containing pitch-based activated carbons for CO₂/N₂ binary mixture, *Nature: Scientific Reports* 6 (2016) Article number: 23224.
9. Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin et al., Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers, *Carbon* 47 (2009) 1922-1929.
10. *Diamond and Related Materials*. Volume 83, March 2018, Pages 75-79, Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon.
11. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том 2. Методы анализа / М.: Химия. 1967. -1032 с.
12. Аналитический портал химической промышленности. – Режим доступа: <http://newchemistry.ru/>

13. Корсунский Б.Л. На пути к нитриду углерода / Б.Л. Корсунский, В.И. Пепекин / Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 11. – С. 1003-1014.
14. Дехтерман, А.Ш. Лаборант нефтеперерабатывающего завода. – М.: Химия. 1989. – 80 с.
15. M.J. Bojdys, J.-O. Muller, M. Antonietti, A. Thomas. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. Chem. Eur. J. 2008, 14, 8177 – 8182.
16. T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-Ch. Lux-Steiner, Th. Schedel-Niedrig. Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications. J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 395402 (7pp)
17. Feng, L. Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene by Active Sites Implantation/ L. Feng, L. Yang, Z. Huang, J. Luo, M. Li, D. Wang, Y // Chen Nature: Scientific Reports, 2013 – P. 45.
18. Einert, M. Nitrogen-Doped Carbon Electrodes: Influence of Microstructure and Nitrogen Configuration on the Electrical Conductivity of Carbonized Polyacrylonitrile and Poly (ionic liquid) Blends. Macromol / M. Einert, C. Wessel , F. Badaczewski , T. Leichtweiss, C. Eufinger, J. Janek, J. Yuan, M. Antonietti, B.M. Smarsly // Chem. Phys, 2015 – P. 123.