

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ СМЕСЕЙ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С МЕЛАМИНОМ

Д.Е. Живулин^{1,2}, Д.А. Жеребцов²

¹ ФГУП «Федеральный экологический оператор», г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Углеродные материалы с высоким содержанием азота перспективны для современной электроники. Для получения подобных материалов как источник азота удобно использовать меламин, так как при его термическом разложении образуется значительное количество азотсодержащих групп, которые могут быть встроены в структуру углеродного материала. Изучение температурных зависимостей сопротивления полученных материалов позволило установить влияние атомов азота на зонную структуру образцов. В статье описан способ получения однофазных азотсодержащих твердых растворов на основе аморфного углерода путем термоллиза расплавленных смесей меламина с фенолфталеином при их нагревании до 500 °С. Такой способ синтеза позволил достичь содержания азота 21 мас. %. Приведены результаты исследования новых материалов методом рентгенофазового анализа, подтверждающие хаотичное строение твердых растворов и отсутствие дальнего порядка в расположении атомов углерода или азота. Морфология полученных образцов с различной концентрацией фенолфталеина изменяется от слабосвязанных порошков до твердой пены. Сложность измерения температурных зависимостей удельного сопротивления связана с невозможностью приготовления стандартных прямоугольных образцов. Для измерения температурных зависимостей сопротивления проводилось измельчение образцов до порошка заданного гранулометрического состава, а также была сконструирована вакуумная измерительная ячейка и отработана методика проведения измерений в диапазоне 30–300 °С. В работе описана экспериментальная установка и способ подготовки образцов, а также приведены результаты измерений образцов твердых растворов азота в аморфном углероде с высоким содержанием азота. Показано монотонное снижение ширины запрещенной зоны твердых растворов от 1,07 до 0,61 эВ с ростом содержания в них азота.

Ключевые слова: стеклоуглерод, фенолфталеин, меламин, растворы, электропроводность.

Введение

Развитие современной электроники связано с получением новых материалов. Одним из перспективных направлений для получения новых материалов является синтез углеродных материалов, легированных азотом. На основе подобных материалов могут быть созданы электроды аккумуляторов, топливных элементов и суперконденсаторов [1–14], аноды для электрохимического синтеза H_2O_2 [10, 11], селективные адсорбенты [15] и сенсоры [16–19]. Получение подобных материалов возможно разными способами, в первую очередь это термоллиз азотсодержащих органических соединений.

В работе [20] описан способ получения образцов с высоким содержанием азота путем термоллиза расплавов каменноугольного пека и меламина. При таком методе синтеза источником азота в углеродной матрице является меламин. В качестве исходного вещества для получения углерода как основы для твердых растворов с высоким содержанием азота представляется удобным применение фенолфталеина (ФФТ). Фенолфталеин, в отличие от каменноугольного пека, не содержит примесей серы или металлов, которые могут влиять на структуру и свойства полученных образцов, а также, в отличие от пека или фенолформальдегидных смол, он является однокомпонентным прекурсором

углерода. Термическое разложение ФФТ приводит к высокой степени сшивания полимерных молекул в расплаве, что позволяет получать стеклоуглерод с выходом 38 мас. % [21].

Важные сведения о процессах, лежащих в основе электропроводности вещества, дают измерения температурной зависимости его сопротивления. Измерение сопротивления множества углеродных материалов связано с рядом трудностей, прежде всего – с невозможностью получения цилиндрических или прямоугольных блоков, пригодных для измерения удельного сопротивления известными методами. Изучение температурных зависимостей сопротивления углеродных материалов с высоким содержанием азота позволит сделать выводы о типе проводимости и ширине запрещенной зоны исследуемых образцов. Концентрационные зависимости изменения ширины запрещенной зоны позволят сделать выводы о влиянии атомов азота на электрические свойства исследуемых образцов. Особую сложность представляет измерение сопротивления и его зависимости от температуры для порошкообразных материалов. Решению этих задач посвящена данная работа.

Синтез и аттестация образцов

Образцы углеродных материалов, допированных азотом, получали путем термической обработки смеси ФФТ и меламина [21]. Известно, что ФФТ ($C_{20}H_{14}O_4$) имеет температуру плавления $260\text{ }^{\circ}C$ (с разложением) [22], а меламин ($C_3H_6N_6$) аналогично плавится с разложением при $364\text{ }^{\circ}C$ [23]. При разложении меламина отщепляет аммиак с образованием мелема, мелама, мелона и, наконец, при $500\text{--}600\text{ }^{\circ}C$ – нитрида углерода.

Очищенный путем перекристаллизации из раствора вода-этанол ФФТ измельчали в ступе и смешивали с меламином в массовом соотношении от 0 до 100 % ФФТ. Каждый из подготовленных образцов массой 5 грамм помещали в стеклянную склянку внутренним диаметром 18 мм, которую оборачивали в алюминиевую фольгу. Для защиты образцов от окисления склянки с образцами помещали на дно контейнера из нержавеющей стали, засыпали слоем древесного угля и далее – слоем каолиновой ваты. Термическая обработка проводилась при нагревании в течение 100 часов до температуры $500\text{ }^{\circ}C$ и выдержке при этой температуре в течение 100 часов в атмосфере, генерируемой образцами. Данные образцы обозначались как 60/500, 70/500 и так далее, где первая цифра соответствует содержанию ФФТ в исходной смеси.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Полученные в процессе термической обработки образцы представляли собой вспененную массу стеклоуглерода рис. 1, крупные (до 8 мм) поры которых разделяются тонкими хрупкими перегородками. По мере увеличения содержания меламина в образцах появляются также мелкие поры, размеры и количество которых коррелируют с содержанием меламина.

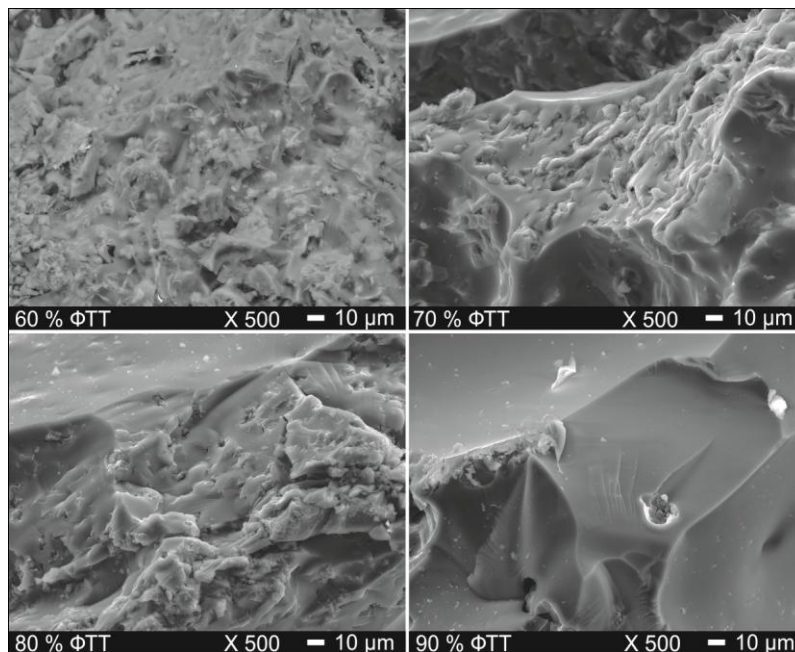


Рис. 1. SEM-изображения исследуемых образцов

Образцы с содержанием ФФТ менее 50 мас. % представляли собой слабосвязанные порошки. При этом не представляется возможным вырезать из образцов унифицированные прямоугольные блоки, пригодные для количественного измерения удельного сопротивления. Единственным способом единообразного измерения их сопротивления является предварительное приведение разных по морфологии и пористости образцов к состоянию порошков, смолотых до одинакового размера зерен 0–50 мкм. Именно благодаря такому подходу удалось выявить экстремальную зависимость их сопротивления от состава [21].

Для определения массовой концентрации С, Н, N (см. таблицу) был применен метод сжигания органического вещества в кислороде на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN 2400. Концентрация кислорода оценивалась как разница между 100 % и суммой концентраций С, Н, N. Из таблицы следует, что увеличение концентрации ФФТ приводит к увеличению концентрации углерода, водорода и кислорода при снижении концентрации азота. Содержание азота в образце 100/500 менее 1 мас. %. Из анализа зависимостей содержания водорода от содержания углерода и азота можно предположить, что водород в исследуемых образцах преимущественно связан с углеродом, а не с азотом.

Данные элементного анализа образцов

Образец	С, мас. %	Н, мас. %	N, мас. %	О, мас. %
60/500	69,94	3,060	21,01	5,99
70/500	75,06	3,160	15,41	6,37
80/500	78,69	2,965	9,93	8,42
90/500	83,94	3,420	5,73	6,91
100/500	89,15	3,820	0,85	6,18

Данные о кристаллической структуре образцов получены на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение Cu K α). Рентгенограммы исследуемых образцов имеют ярко выраженное гало в широком интервале углов 2 θ 5–30 градусов (рис. 2). Наличие гало характерно для аморфного углерода. Полуширина на половине высоты гало увеличивается с ростом концентрации меламина в исследуемых образцах. Уширение гало свидетельствует о снижении ближнего порядка в структуре аморфного углерода из-за растворения в нем азота. Модель возможного строения материала показана на рис. 3.

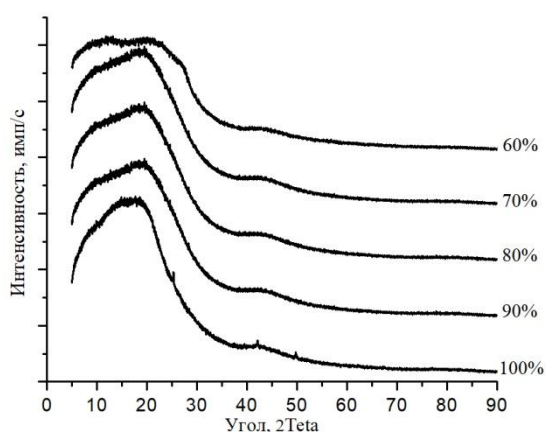


Рис. 2. Рентгенограммы образцов с различным содержанием ФФТ (масс. %)

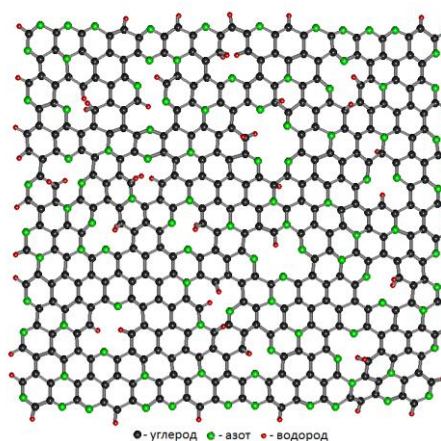


Рис. 3. Модель строения участка углерод-азотного материала: 496 атомных узлов, в том числе 376 атомов С, 99 атомов N, 65 атомов Н и 21 вакансия

Методика измерения сопротивления

Для измерения температурных зависимостей сопротивления была собрана установка, состоящая из печи, вакуумной системы, корпуса установки, а также кварцевой пробирки с измерительной ячейкой с образцом (рис. 4). Установка оборудована вакуумно-плотными токовводами для подключения измерительной ячейки к омметру. Измерительная ячейка представляет собой

трубку из кварцевого стекла, с двух сторон которой свободно (с зазором около 0,03 мм) вставлены цилиндрические медные электроды, между которыми находится образец. Для измерения температуры образца внутри вакуумной пробирки установлена термопара в непосредственной близости от медного электрода.

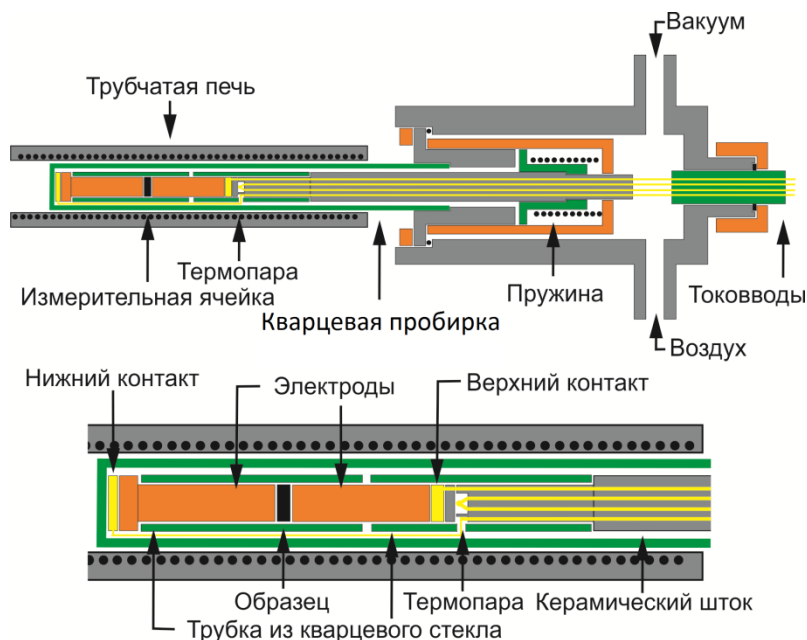


Рис. 4. Схематическое изображение установки для измерения температурных зависимостей сопротивления

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

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

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

На рис. 5 представлена типичная температурная зависимость сопротивления. Из графика следует, что при первом цикле нагрева и охлаждения результаты измерений обладают недостаточной воспроизводимостью. Причиной этого, вероятнее всего, являются механические релакса-

ционные процессы, а также присутствие следов воды на поверхности частиц образца, которые десорбируются в вакууме при первом нагреве. Второй цикл нагрева и охлаждения, а также охлаждение первого цикла достаточно хорошо согласуются между собой.

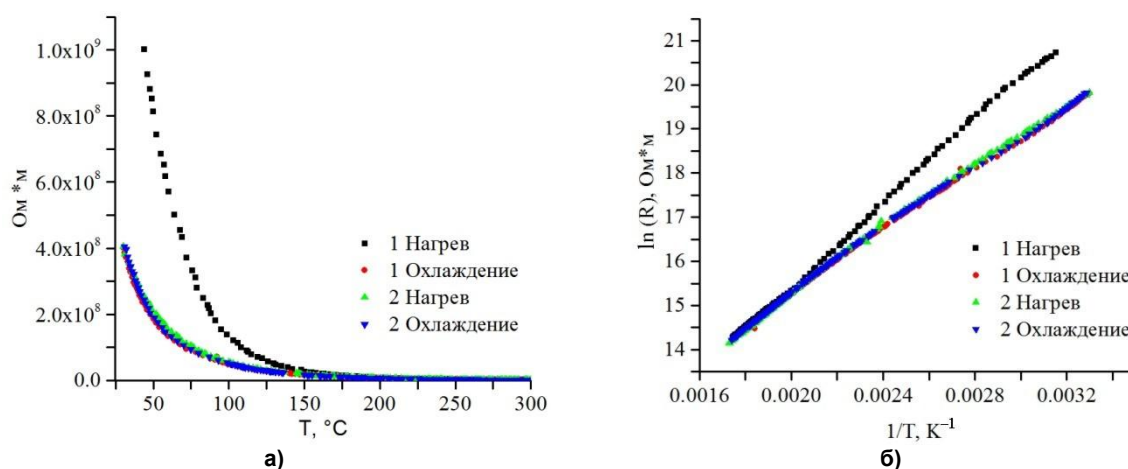


Рис. 5. а – температурная зависимость сопротивления для образца 70/500, б – температурная зависимость сопротивления того же образца, представленная в полулогарифмических координатах

Уменьшение удельного сопротивления с увеличением температуры характерно для полупроводников [24]. Зависимость их удельного сопротивления от температуры описывается формулой

$$R = R_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (1)$$

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

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

Зависимости удельного сопротивления от температуры удобно представлять в полулогарифмических координатах $\ln(R)$ от $1/T$, так как в таком случае параметр $\Delta E/2k$ будет являться угловым коэффициентом линейной зависимости $\ln(R) = f(1/T)$ (рис. 5б).

Определение ширины запрещенной зоны проводилось по формуле

$$\Delta E = 2 \operatorname{tg}(\alpha) \cdot k, \quad (3)$$

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

Обсуждение результатов

Удельное сопротивление образцов с увеличением количества ФФТ быстро возрастает. Из-за этого для образца 90/500 измерение температурной зависимости проводили в интервале температур 239–300 °С, так как его сопротивление при температурах меньших, чем 239 °С оказывается больше, чем предел измерения омметра, которым проводили измерение. Образец 100/500 не удалось охарактеризовать из-за его еще более высокого удельного сопротивления. Сопротивление всех исследуемых образцов уменьшается с увеличением температуры, что характерно для полупроводников.

Зависимости рис. 6 с хорошей точностью описываются уравнением прямой. Расчет ширины запрещенной зоны проводился исходя из построенных прямых. С увеличением содержания ФФТ происходит монотонное увеличение ширины запрещенной зоны от 0,61 до 1,07 эВ (рис. 7). Рост как ширины запрещенной зоны, так и удельного электрического сопротивления коррелирует со снижением содержания азота (см. таблицу). Такое поведение может быть объяснено изоморфным замещением sp^2 - или sp^3 -гибридизованных атомов углерода атомами азота. Это происходит соответственно в участках с искаженной графитоподобной структурой (см. рис. 3) либо в участках с искаженной алмазоподобной структурой с передачей пятого электрона азота в коллективное

пользование (в зону проводимости) [21]. Аналогичное поведение можно отметить для атомов фосфора, изоморфно вводимых в кристаллическую структуру кремния.

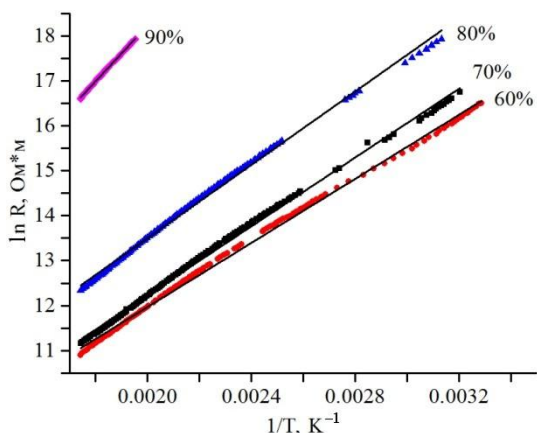


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления образцов с содержанием ФФТ 60, 70, 80, 90 %

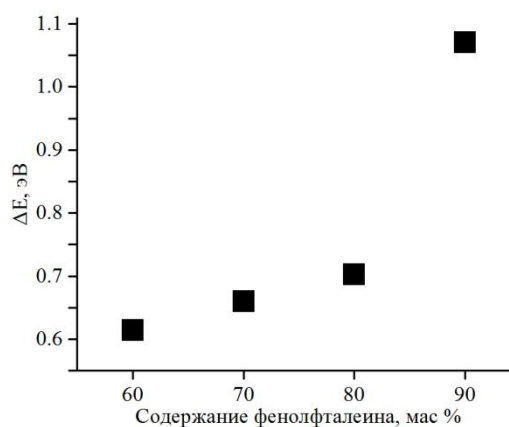


Рис. 7. Зависимость изменения ширины запрещенной зоны от содержания ФФТ в исследуемых образцах

Заключение

Изоморфное замещение атомов углерода атомами азота приводит к изменению электронной структуры исследуемых образцов. Рост ширины запрещенной зоны происходит с увеличением содержания ФФТ. Путь носителей тока в полученных аморфных материалах складывается из участков движения внутри графитоподобных слоев и алмазоподобных участков переноса между ними. Очевидно, что для аморфных и кристаллических образцов условия движения носителей заряда будут различны. Высокое удельное электрическое сопротивление образцов связано с дефектной аморфной структурой и относительно высокой долей насыщенных связей между атомами. По мере растворения азота в аморфном углероде дефектность структуры увеличивается, что подтверждается данными РФА, однако удельное сопротивление материала при этом уменьшается. Хорошая воспроизводимость результатов измерений температурных зависимостей сопротивления при использовании описанной методики подтверждает достоверность информации об электронной структуре исследуемых материалов, что важно для понимания механизмов электропроводности. Представленная методика подготовки образцов позволяет исследовать образцы с различной пористостью, шероховатостью поверхности и формой. Двукратное проведение измерений в вакууме позволяет избавиться от влияния адсорбированных на поверхности образцов молекул воды, которые вносят искажения в измеряемые значения. Представленная в статье конструкция измерительной ячейки и методика измерений позволяет изучать концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления и изменения ширины запрещенной зоны аморфных азотсодержащих твердых растворов с относительно высоким удельным электрическим сопротивлением.

Благодарности и поддержка грантами

Данное исследование финансировалось Правительством Российской Федерации, закон № 211, контракт № 02.А03.21.0011. Электронная микроскопия и рентгенофазовые исследования проводились в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

Литература/References

1. Yanzen He, Xijiang Han, Yunchen Du, Bin Zhang, Ping Xu Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures Derived from Conjugated Polymers for Energy Applications. *Polymers (Basel, Switz.)*, 2016, v. 8 (10), pp. 366. DOI: 10.3390/polym8100366.
2. Li-Na Han, Xiao Wei, Qian-Cheng Zhu, Shu-Mao Xu, Kai-Xue Wang, Jie-Sheng Chen Nitrogen-Doped Carbon Nets With Micro/Mesoporous Structures as Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, v. 4, pp. 16698-16705. DOI: 10.1039/C6TA05607E.

3. Xiaojiao Wei, Hao Gou, Zunli Mo, Ruibin Guo, Rere Hu, Yawen Wang Hierarchically Structured Nitrogen-Doped Carbon for Advanced Supercapacitor Electrode Materials. *Ionics*, 2016, v. 22(7), pp. 1197–1207. DOI: 10.1007/s11581-016-1635-z.
4. Bing Li, Fang Dai, Qiangfeng Xiao, Li Yang, Jingmei Shen, Cunman Zhang, Mei Cai Nitrogen-Doped Activated Carbon for a High Energy Hybrid Supercapacitor. *Energy Environ. Sci*, 2016, v. 9, pp. 102–106. DOI: 10.1039/c5ee03149d.
5. Rui-Lun Xie, Zhi-Min Zong, Fang-Jing Liu, Yu-Gao Wang, Hui-Long Yan, Zhe-Hao Wei, Mohannad Mayyas, Xian-Yong Wei Nitrogen-Doped Porous Carbon Foams Prepared From Mesophase Pitch Through Graphitic Carbon Nitride Nanosheet Templates. *RSC Adv*, 2015, v. 5 (57), pp. 45718–45724. DOI: 10.1039/C4RA14513E.
6. Hien Ngoc Thi Le, Hae Kyung JEONG Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Activated Carbon by Using Melamine. *New Physics: Sae Mulli*, 2015, v. 65(1), pp. 86–89. DOI: 10.3938/NPSM.65.86.
7. Marcus Einert, Claas Wessel, Felix Badaczewski, Thomas Leichtweiß, Christine Eufinger, Jürgen Janek, Jiayin Yuan, Markus Antonietti, Bernd M. Smarsly Nitrogen-Doped Carbon Electrodes: Influence of Microstructure and Nitrogen Configuration on the Electrical Conductivity of Carbonized Polyacrylonitrile and Poly(ionic liquid) Blends. *Macromol. Chem. Phys*, 2015, v. 216(19), pp. 1930–1944. DOI: 10.1002/macp.201500169.
8. Kwang Hoon Lee, Jinwoo Oh, Jeong Gon Son, Heesuk Kim, Sang-Soo Lee Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets from Bulk Graphite using Microwave Irradiation. *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, v. 6(9), pp. 6361–6368. DOI: 10.1021/am405735c.
9. Bin Xu, Hui Duan, Mo Chu, Gaoping Cao, Yusheng Yang Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, v. 1, pp. 4565–4570. DOI: 10.1039/C3TA01637D.
10. Leiyu Feng, Lanqin Yang, Zujing Huang, Jingyang Luo, Mu Li, Dongbo Wang, Yinguang Chen Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene by Active Sites Implantation. *Sci. Rep.*, 2013, v. 3, pp. 3306. DOI:10.1038/srep03306.
11. Tim-Patrick Fellinger, Frédéric Hasché, Peter Strasser, Markus Antonietti Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134(9), pp. 4072–4075. DOI: 10.1021/ja300038p.
12. Yuanfu Deng, Ye Xie, Kaixiang Zou, Xiulei Ji Review on Recent Advances in Nitrogen-Doped Carbons: Preparations and Applications in Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, v. 4(4), pp. 1144–1173. DOI: 10.1039/C5TA08620E.
13. Honória F. Gorgulho, Filomena Gonçalves, Manuel Fernando R. Pereira, José L. Figueiredo. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Xerogels. *Carbon*, 2009, v. 48(8), pp. 2032–2039. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.050.
14. Kim Jeong-Nam, Choi Min-Kee, Ryoo Ryong Synthesis of Mesoporous Carbons with Controllable N-Content and Their Supercapacitor Properties. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2008, v. 29(2), pp. 413–416. DOI: 10.5012/bkcs.2008.29.2.413.
15. Min-Sang Lee, Mira Park, Hak Yong Kim, Soo-Jin Park Effects of Microporosity and Surface Chemistry on Separation Performances of N-Containing Pitch-Based Activated Carbons for CO₂/N₂ Binary Mixture. *Sci. Rep.*, 2016, v. 6, pp. 23224. DOI: 10.1038/srep23224.
16. Villalpando-Páez F., Romero A.H., Muñoz-Sandoval E., Martí L.M., Terrones H., Terronesab M. Fabrication of Vapor and Gas Sensors Using Films of Aligned CN_x Nanotubes. *Chem. Phys. Lett*, 2004, v. 386 (1-3), pp. 137–143. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.01.052.
17. Tapsoba I., Bourhis S., Feng T., Pontié M. Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). *Electroanalysis*, 2009, v. 21 (10), pp. 1167–1176. DOI: 10.1002/elan.200804529.
18. Quang Trong Nguyen, Karine Glinel, Maxime Pontié, Zhenghua Ping Immobilization of Bio-Macromolecules onto Membranes Via an Adsorbed Nanolayer: An Insight into the Mechanism. *Journal of Membrane Science*, 2004, v. 232 (1-2), pp. 123–132. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.12.005.
19. Krishna P. Prathish, Madalina M. Barsan, Dongsheng Geng, Xueliang Sun, Christopher M.A. Brett. Chemically Modified Graphene and Nitrogen-Doped Graphene: Electrochemical Characterisation

and Sensing Applications. *Electrochimica Acta*, 2013, v. 114, pp. 533–542. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.080.

20. Zherebtsov D.A., Smolyakova K.R., Yantsen R.F., Morozov R.S., Zhivulin D.E., Zhivulin V.E., Eremyashev V.E., Vinnik D.A., Bartashevich E.V., Avdin V.V., Samodurova M.N., Hua-ShuHsu, Feng-Wei Guo, Zakharchuk I.A., Erkki Lahderanta, Maxime Pontie. Anomalous Resistivity of Heavily Nitrogen-Doped Graphitic Carbon. *Diamond Relat. Mater.*, 2018, v. 83, pp. 75–79. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.026.

21. Zherebtsov D.A., Pankratov D.A., Dvoryak S.V., Zhivulin D.E., Eremyashev V.E., Yantsen R.F., Zhivulin V.E., Smolyakova K.R., Lebedeva S.M., Avdin V.V., Viktorov V.V., Sakthi Dharan C.P., Rajakumar K., Radionova L.V. Key Role of Nitrogen in Conductivity of Carbon-Nitrogen Materials. *Diamond Relat. Mater.*, 2020 (in Press). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108183.

22. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications: Properties, Processing and Applications. New Jersey: *Noyes Publications*, 1993, ISBN: 9780815513391.

23. Cao S., Low J., Yu J., Jaroniec M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv. Mater.*, 2015, v. 27 (13), pp. 2150–2176. DOI: 10.1002/adma.201500033.

24. Топчиев А.В. Органические полупроводники. М.: АН СССР, 1963. 18 с. [Topchiev A.V. *Organicheskie poluprovodniki* [Organic Semiconductors]. Moscow, AN SSSR, 1963, 18 p.]

Живулин Дмитрий Евгеньевич – ведущий специалист, Челябинское отделение ФГУП «Федеральный экологический оператор», адрес: 454025, Челябинск, Российская, 299; инженер УНИД, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: zhivulin-74@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физикохимии материалов, Южно-Уральский государственный университет: 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76; e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 28 января 2021 г.

DOI: 10.14529/chem210304

FEATURES OF MEASURING THE TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE ELECTRIC RESISTANCE OF CARBON MATERIALS OBTAINED BY THERMOLYSIS OF MIXTURES OF PHENOLPHTHALEIN WITH MELAMINE

D.E. Zhivulin^{1,2}, zhivulin-74@mail.ru

D.A. Zherebtsov², zherebtsov_da@yahoo.com

¹ Federal Environmental Operator, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Carbon materials with high nitrogen content show great potential for modern electronics. To obtain such materials, it is convenient to use melamine as a source of nitrogen, since during its thermal decomposition a significant amount of nitrogen-containing groups is formed, which can be incorporated into the structure of the carbon material. The study of the temperature dependence of resistance for the obtained materials has made it possible to establish the effect of nitrogen atoms on the band structure of the samples. The article describes a method for obtaining single-phase nitrogen-containing solid solutions, based on amorphous carbon, by thermolysis of molten mixtures of melamine with phenolphthalein under heating to 500 °C. This method has made it possible to achieve the nitrogen content of 21 wt. %. The results of the study of new materials by the X-ray phase analysis are presented, confirming the chaotic structure of solid solutions and the absence of long-range order in the arrangement of carbon or nitrogen atoms. The morphology of the obtained samples with various concentrations of phenolphthalein varies

from loosely bound powders to solid foam. The complexity of measuring the temperature dependences of resistivity is associated with the difficulty of preparing standard rectangular samples. To measure the temperature dependences of resistance, the samples were ground to a powder of the given granulometric composition, and a vacuum measuring cell was constructed, as well as measurement technique was developed in the range of 30–300 °C. The paper describes the experimental setup and sample preparation, and also presents the results of measurements of samples of solid solutions of nitrogen in amorphous carbon with a high nitrogen content. A monotonical decrease in the band gap of solid solutions from 1.07 to 0.61 eV with an increase in the nitrogen content in them has been shown.

Keywords: glassy carbon, phenolphthalein, melamine, solutions, electrical conductivity.

The reported study was funded by the Government of the Russian Federation, Act 211, Contract No. 02.A03.21.0011. Electron microscopy and powder X-ray diffraction studies were carried out in the scientific and educational center of Nanotechnology of SUSU.

Received 28 January 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Живулин, Д.Е. Особенности измерения температурных зависимостей электрического сопротивления углеродных материалов, полученных термоллизом смесей фенолфталеина с меламинам / Д.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 31–39. DOI: 10.14529/chem210304

FOR CITATION

Zhivulin D.E., Zherebtsov D.A. Features of Measuring the Temperature Dependences of the Electric Resistance of Carbon Materials Obtained by Thermolysis of Mixtures of Phenolphthalein with Melamine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 31–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210304
