

ПИРОЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ

И.А. Какорин, студент
Волгоградский государственный университет
(Россия, г. Волгоград)

DOI: 10.24412/2500-1000-2024-1-3-112-115

Аннотация. В работе подробно описывается структура полимеров для создания металлокомпози́тов, особенности получения пиролизованного полиакрилонитрила, представлены теоретические расчеты методом DFT с потенциалом B3LYP структуры композита на основе взаимодействия монослоя полимера с атомами металлов никеля и кобальта. Рассчитаны ширина запрещенной зоны, энергия связи, геометрические параметры металлокомпози́та. Построены одноэлектронные энергетические спектры и плотность состояния.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил, металлокомпози́т, наночастицы, ИК-облучение, метод DFT.

Для создания нанополимерных металлокомпози́тов необходим полимер с определенной структурой. Полимер должен состоять из длинных цепочек макромолекул, которые «перепутаны» или соединены между собой, образуя сшитую пространственную структуру. Эта структура важна, потому что она позволяет полимеру взаимодействовать с металлами посредством химических реакций, приводящих к образованию комплекса, препятствующего диффузии и объединению атомов металла в кластеры. Запутанная природа полимерных цепей обеспечивает стабильность и предотвращает агрегацию атомов металла в более крупные кластеры, тем самым облегчая контроль над образованием металлических наночастиц. Химическая активность полимера, часто называемая межфазным активным компонентом, играет решающую роль во взаимодействии между полимером и металлом. Это позволяет координировать и связывать атомы металла с полимером, что приводит к образованию стабильного композитного материала. Управляя структурой и химической активностью полимера, становится возможным регулировать размер, распределение и свойства металлических наночастиц, встроенных в полимерную матрицу. Этот контроль над наноразмерной структурой и составом жизненно важен для достижения желаемых свойств и функциональности

нанополимерных металлических компози́тов.

Для этого был рассмотрен полиакрилонитрил, который имеет все вышеперечисленные свойства. При этом, при температурной обработке в ПАН получается полисопряженная система, которая обеспечивает термическую устойчивость новой формы полимера до 2500⁰С. После проведения пиролиза потери массовой доли ПАН уменьшаются при сравнении с другими полимерами. Использование ИК-облучения позволяет модифицировать электрические и физические свойства полиакрилонитрила (ПАН), известного своим высоким сопротивлением среди органических полупроводников ($R < 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур от -100 до 600⁰С). В процессе пиролиза в углеродной структуре ПАН происходят изменения, приводящие к образованию уникальных структур. Во время пиролиза происходит искривление углеродных плоскостей, что приводит к образованию таких структур, как сферические формы, известные как сферолиты, кольцеобразные формы и фибриллы, напоминающие тубуленоподобные структуры. Эти структурные образования обладают специфическими свойствами и могут способствовать полупроводниковому поведению материала. Термическая обработка ПАН приводит к удалению неупорядоченных участков внутри фибрилл и сферо-

литов. В результате этого процесса формируются фуллерено- и тубуленоподобные структуры размером от 2 до 6 нм [1-3]. Открытие фуллерена как нового аллотропа углерода вызвало интерес к использованию пиролиза ПАН как перспективного метода получения материалов с полупроводниковыми свойствами, содержащих эти фуллерено-и тубуленоподобные образования.

В целом, подвергая ПАН ИК-облучению и последующему пиролизу, можно вызвать структурные изменения, которые приводят к уникальным структурам на основе углерода с полупроводниковыми свойствами, напоминающими обра-

зования фуллерена и тубулена. Эти материалы имеют потенциал для различных применений в электронике и других областях.

Теоретические расчеты: для построения металлокомпозита использовали молекулярный кластер - монослой ППАН, в качестве атомов металлов были рассмотрены никель и кобальт, расчетный метод – DFT. Для изучения процесса встраивания атома металла в структуру полимера, была рассмотрена поверхность, которая содержала дефект – вакансию [4]. Атомы металла располагались над центром вакансии, на расстоянии 2,5 Å (рис. 1).

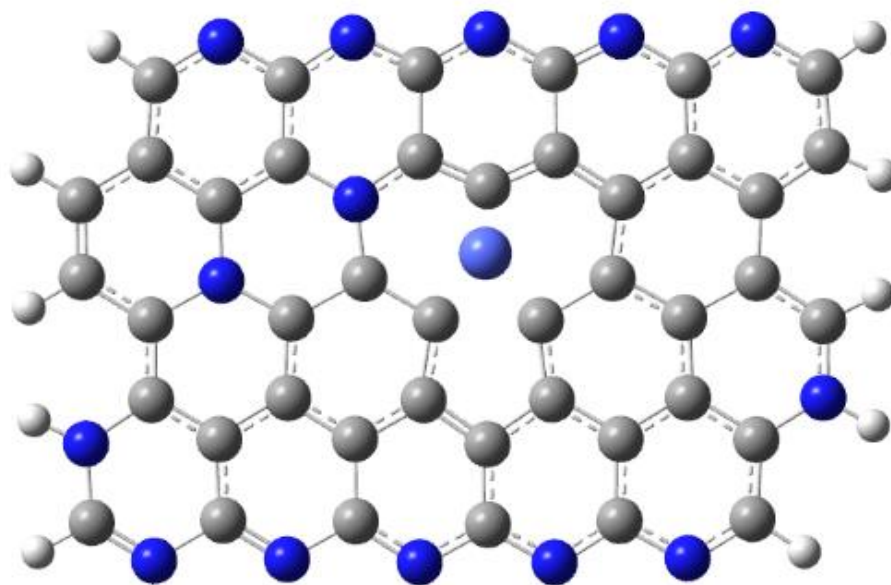


Рис. 1. Расположение атомов металла над поверхностью ППАН

Выполненные расчеты показали возможность внедрение атомов металлов в структуру полимера. Были определены геометрические характеристики и элект-

ронно-энергетические свойства полученных комплексов (табл. 1). На рисунке 2 представлены одноэлектронные энергетические спектры и плотность состояния.

Таблица 1. Основные характеристики металлокомпозита.

Композит	Энергия связи, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ	Заряды на атоме металла	Длина связи С-Ме
«ППАН+Co»	-7,46	1,0	0,779	1,78 1,77 1,77
«ППАН+Ni»	-7,46	0,95	0,624	1,80 1,80 1,79

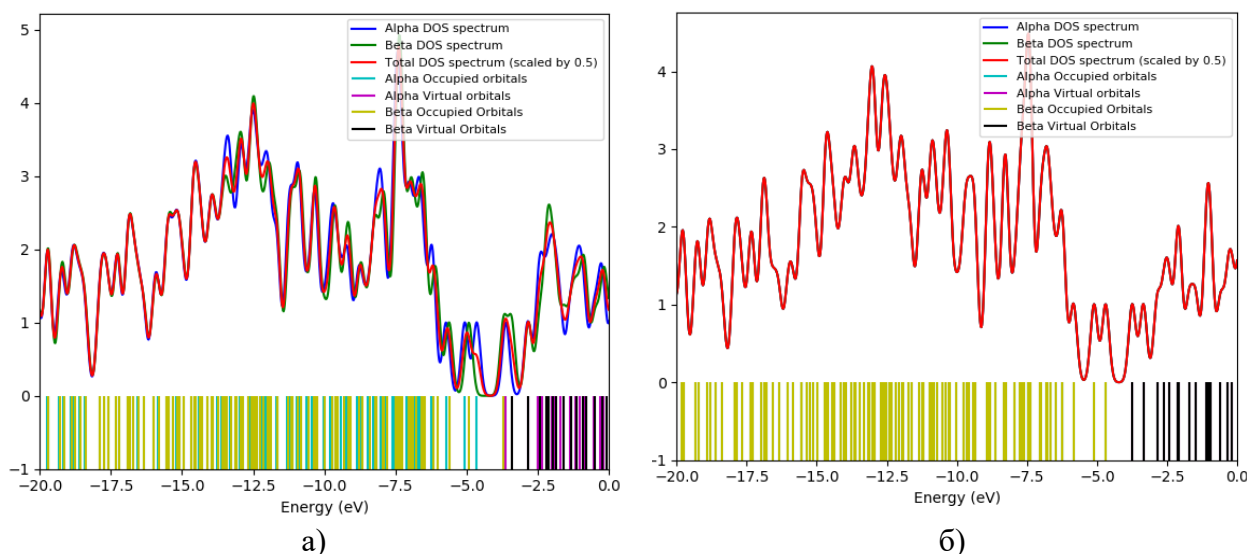


Рис. 2. Одноэлектронные спектры и плотность состояний:
а) «ППАН+Co»; б) «ППАН+Ni»

Для каждого заданного расстояния при минимизации энергии данной системы атом металла, который имел 2 степени свободы, на каждом шаге находился на перпендикулярном отрезке, проведённом к поверхности слоя полимера и опирающемся на фиктивный атом, расположенный в центре вакансии. Анализируя полученные результаты оптимизации геометрической структуры, удалось обнаружить, что приближающийся атом металла к ППАН приводит к тому, что атомы вакансии сначала опускаются на незначительное расстояние, при этом рядом расположенные атомы то-

же незначительно углубляются. Потом на расстоянии 1.9 Å атомы полимера, составляющих вакансию начинают двигаться навстречу атому металла, при этом они тянут за собой рядом расположенные атомы, и эти атомы выходят над поверхностью слоя, что приводит к искривлению слоя.

Выполненные квантово-химические расчеты методом DFT с функционалом V3LYP показали возможность получения металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила.

Библиографический список

1. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Based Composite with Amorphizing Silicon Additives / O. Kakorina, I. Zaporotskova, I. Kakorin [et al.] // Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies, MWENT 2020 – Proceedings, Moscow, 11-13 марта 2020 года. – Moscow, 2020. – P. 9067360. – DOI 10.1109/MWENT47943.2020.9067360.
2. Какорина, О.А. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с внедренными в межслоевое пространство атомами щелочноземельных металлов / О.А. Какорина, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов // Физика и технология наноматериалов и структур: Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. В 2-х томах, Курск, 23-25 мая 2017 года. Том 1. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2017. – С. 225-231.
3. Металлокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с примесями тройного соединения переходных металлов / О.А. Какорина, И.В. Запороцкова, И.А. Какорин, Д.П. Радченко // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (GRS-2019), Тамбов, 13-15 ноября 2019 года. – Тамбов: без издательства, 2019. – С. 222-223.
4. Какорин, И.А. Внедрение атома кобальта в структуру пиролизованного полиакрилонитрила / И.А. Какорин // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2023. – № 6-4(81). – С. 104-107. – DOI 10.24412/2500-1000-2023-6-4-104-107.

PYROLYZED POLYACRYLONITRILE IS THE BASIS FOR THE PRODUCTION OF METAL COMPOSITES

I.A. Kakorin, *Student*
Volgograd State University
(Russia, Volgograd)

Abstract. *The paper describes in detail the structure of polymers for the creation of metal composites, the peculiarities of the formation of pyrolyzed polyacrylonitrile, presents theoretical calculations using the DFT method with the B3LYP potential of the composite structure based on the interaction of a polymer monolayer with nickel and cobalt metal atoms. The band gap width, binding energy, and geometric parameters of the metal composite are calculated. Single-electron energy spectra and the density of the state are constructed.*

Keywords: *pyrolyzed polyacrylonitrile, metal composite, nanoparticles, IR irradiation, DFT method.*