

Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni- Co, Fe-Ni

Р.Д. Радченко¹, И.В. Запорожкова¹, Л.В. Кожитов², Н.П. Борознина¹

¹Волгоградский государственный университет, пр. Университетский 100, Волгоград, Россия, 400062

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект 4, Москва, Россия, 119049

Аннотация. В данной работе изучен монослой из пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН), содержащего пары атомов металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Ni-Fe. Исследована структура металлокомпозитной системы. Построены одноэлектронные спектры, проанализирована ширина запрещенной зоны и проведено сравнение с аналогичной характеристикой ППАН, не содержащей атомов металла. Рассчитана энергия связи и установлены заряды металлов. Исследования проводились с использованием метода DFT с функционалом B3LYP и базисом cc-pvdz.

1. Введение

В настоящее время ввиду специфических свойств, появляющихся при переходе веществ в наноразмерное состояние, особый интерес исследователей вызывают композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы и наполнителя. Введение в матрицу наночастиц металлов позволяет получать материалы с улучшенными физико-химическими свойствами. Включение в нанокompозиты ферромагнитных металлов позволяет использовать их в различных областях техники: магнитных системах записи [1], высокочастотных устройствах [2,3], магниторезонансной томографии [3], биомедицине [4], системах защиты от излучения [5], электронике и других. Теоретическое исследование металлокомпозитов является важной задачей, решение которой позволит управлять их структурой и характеристиками [6-8].

Одним из известных полимерных материалов является углеродсодержащий материал пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН), получаемый путем ИК-нагрева полиакрилонитрила [9]. Использование полиакрилонитрила как прекурсора ППАН является наиболее дешёвым в производстве и позволяет получить наибольший выход требуемого вещества [10-15]. ППАН является графитоподобной слоистой структурой, которую можно рассматривать в качестве полимерной матрицы. Добавление в нее наночастиц металлов Cu, Fe, Co, Ni позволит получать магнитомягкие композиты, эффективно поглощающие электромагнитное излучение.

В работе представлены результаты расчётов композита на основе ППАН с введенными парами металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni, выполненных в рамках модели молекулярного

кластера (МК) с использованием метода функционала плотности DFT (Density Functional Theory). В качестве гибридного функционала выбран функционал B3LYP с применением базисного набора cc-pvdz. Данный функционал является предпочтительным для расчётов систем с переходными металлами. Базис cc-pvdz, являющийся аналогом известного и часто применяемого базиса 6-31G(d), относится к группе корреляционно-согласованных базисных наборов и включает в себя поляризационные функции [16,17].

2. Геометрическое и электронно-энергетическое строение металлокомпозитов «ППАН + атомы металлов»

Было исследовано несколько моделей монослоя ППАН, содержащего пары выбранных металлов. Из центра кластера монослоя были удалены 6 атомов с образованием структуры, содержащей 70 % атомов углерода, 19 % атомов азота и 11 % атомов водорода (рисунок 1).

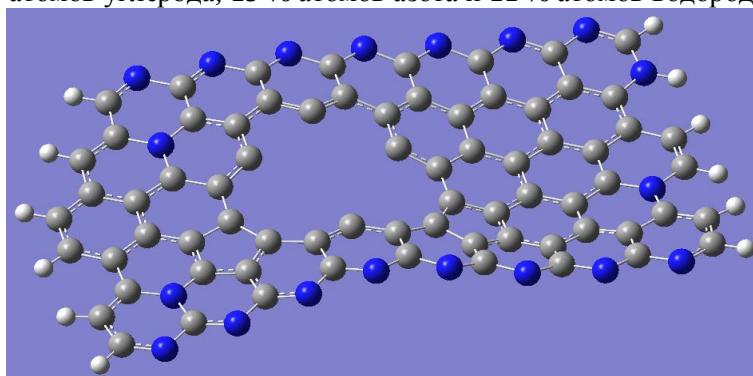


Рисунок 1. Оптимизированная структура нанокompозита ППАН.

Данный дефект заполнялся поочерёдно парами атомов металлов Ni-Co, Fe-Ni и Cu-Co, Cu-Ni. Анализ геометрии систем, полученных после расчетов, выполненных с полной оптимизацией, обнаружил значительное искривление монослоя при введении всех рассмотренных пар атомов (рис. 2). Расстояния между атомами металлов представлены в таблице 1.

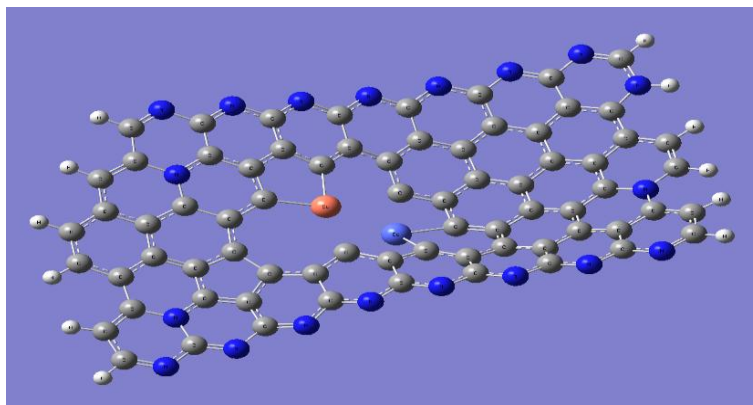


Рисунок 2. Пример оптимизированной структуры нанокompозита ППАН с металлами.

Таблица 1. Расстояние между атомами металлами в монослое ППАН.

	Fe	Ni	Co	Cu
Fe	–			
Ni	2.57	–		
Co		3.28	–	
Cu		2.47	2.57	–

Были построены одноэлектронные спектры металлокомпозитных систем, анализ которых позволил определить так называемую ширину запрещённой щели, вычисляемую как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей (таблица 2). Атомные орбитали металлов дают основные вклады в так называемую зону проводимости (рис. 3). Установлено, что атом Co незначительно влияет на изменение ширины запрещённой зоны, в отличие от Ni, введение которого существенно её уменьшает.

Также для всех изучаемых структур были вычислены энергии связи (таблица 2), значения которых оказались сравнимыми со значением этой величины для чистого ППАН, что подтверждает стабильность полученных металлоуглеродных комплексов.

Таблица 2. Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных наноккомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{св}$ – энергия связи.

Название системы	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ
ППАН	0,98	-9,93
Cu-Co	0,72	-9,15
Cu-Ni	0,51	-9,16
Ni-Co	0,95	-9,16
Ni-Fe	0,55	-9,19

Анализ зарядового распределения, полученного с помощью атомного полярного тензора зарядов (atomic polar tensor charge – АТР charge), показал, что во всех случаях атомы металлов положительно заряжены, а атомы ближайшего окружения заряжены отрицательно. То есть происходит перенос электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя ППАН. Заряды атомов металлов представлены в таблице 3. Данные результаты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН. Возникает смещение электронных облаков металла к ближайшим атомам монослоя ППАН.

Таблица 3. Заряды на атомах металлов в МК АТР заряды.

Металл\Структура	Cu-Co	Cu-Ni	Ni-Co	Ni-Fe
Fe				0,724
Ni		0,270	0,565	0,574
Co	0,513		0,509	
Cu	0,320	0,287		

3. Заключение

Выполненные теоретические исследования доказали, что изученные металлоуглеродные композиты на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила с внедренными парами металлов Ni-Co, Fe-Ni и Cu-Co, Cu-Ni представляют собой устойчивые системы. Введение металлов в ППАН приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны по сравнению с чистым пиролизованным полиакрилонитрилом за счет появления дополнительных уровней металлов вблизи границы запрещенной щели. По типу проводимости система относится к полупроводникам. Подобные металлокомпозиты могут быть использованы в качестве новых магнитомягких материалов, обладающих способностью поглощать электромагнитное излучение за счет возможных переходов электронов с использованием появившихся уровней металлических атомов.

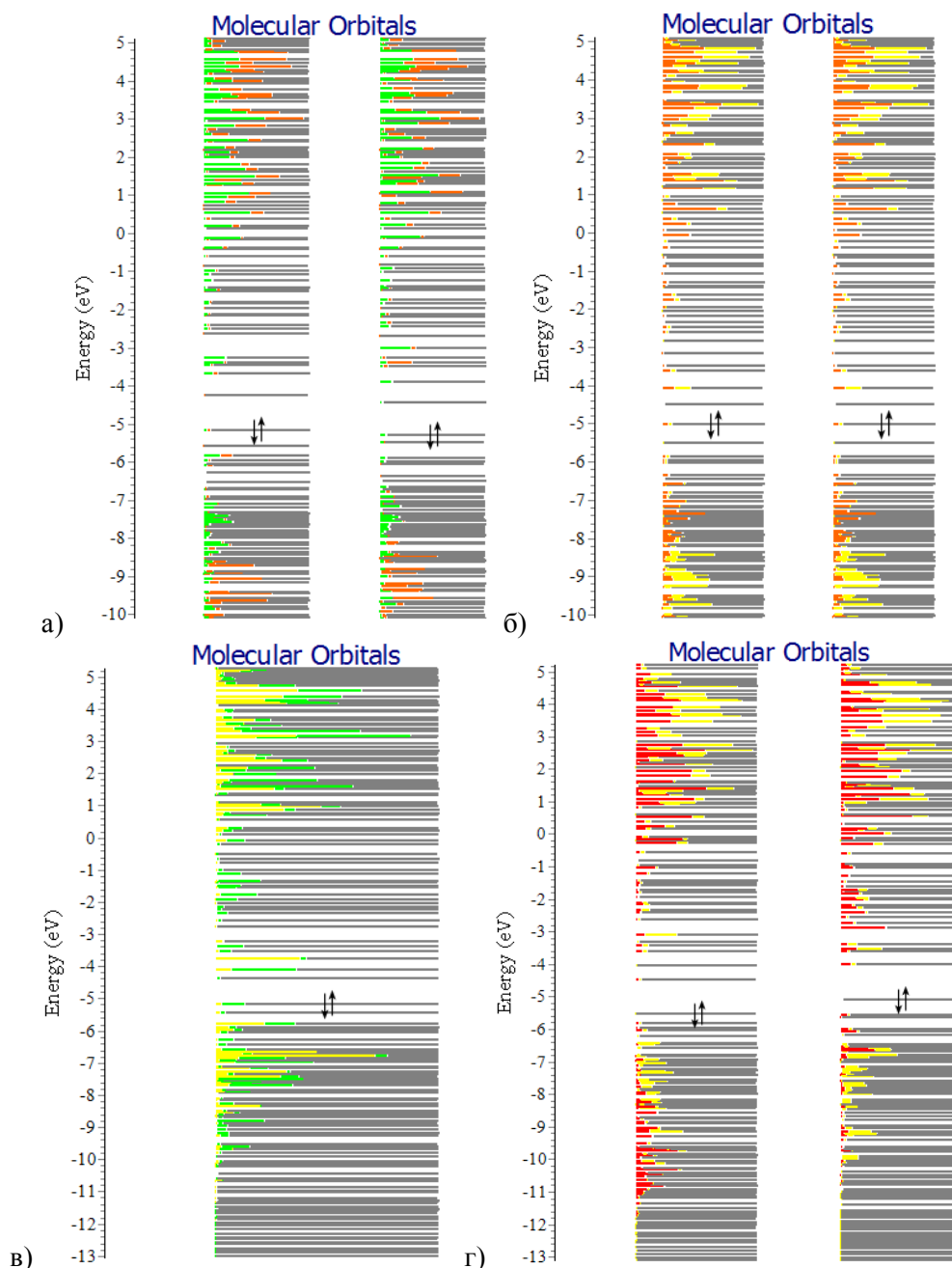


Рисунок 3. Одноэлектронные спектры металлоуглеродных композитов на основе ППАН с введенными парами металлов: а) Cu-Co, б) Cu-Ni, в) Ni-Co, г) Fe-Ni. Орбитали Fe выделены красным цветом, Ni – жёлтым, Co – зелёным, остальные атомы – серым. Последняя занятая молекулярная орбиталь отмечена двумя стрелочками, обозначающими спины электронов.

4. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005 p_a.

5. Литература

- [1] Кожитов, Л.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники

- / Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, А.В. Костикова, А.В. Попкова // Известия Вузов. Материалы электронной техники. – 2012. – Т. 3. – С. 59-67.
- [2] Якушко, Е.В. Пушкарев Формирование нанокмпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения / Е.В. Якушко, Д.Г. Муратов, Л.В. Кожитов, А.В. Попкова // Изв. ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2013. – Т. 1. – С. 61-65.
- [3] Запороцкова, И.В. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И.В. Запороцкова, Н.А. Аникеев, Л.В. Кожитов, А.В. Попкова // Материалы электронной техники. – 2013. – Т. 3. – С. 34-38.
- [4] Kozhitov, L.V. Novel Metal Carbon Nanocomposites and Carbon Nanocrystalline Material with Promising Properties for the Development of Electronics / L.V. Kozhitov, V.V. Kozlov, A.V. Kostikova, A.V. Popkova // Russian Microelectronics. – 2013. – Vol. 42(8). – P. 498-507.
- [5] Bulatov, M.F. The Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile / M.F. Bulatov, L.V. Kozitov, D.G. Muratov, G.P. Karpacheva, A.V. Popkova // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2014. – Vol. 9. – P. 828-833.
- [6] Alonso, F. A highly reusable carbon - supported platinum catalyst for the hydrogen - transfer reduction of ketones / F. Alonso, P. Riente, F. Rodriguez-Reinoso, J. Ruiz-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, M. Yus // Chem. Cat. Chem. – 2009. - Vol. 1(1). – P. 75-77.
- [7] Ряшенцева, М.А. Применение металлоуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов / М.А. Ряшенцева, Е.В. Егорова, А.И. Трусков, Е.Р. Нугманов, С.Н. Антонюк // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 11. – С. 1119-1132.
- [8] Ефимов, М.Н. Получение и структура каталитических нанокмпозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы / М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, Г.Ф. Терещенко, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 66-69.
- [9] Третьяков, Ю.Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 867-888.
- [10] Bahl, O.P. Characterization of oxidized PAN fibers / O.P. Bahl, L.M. Manocha // Carbon. – 1974. – Vol. 12(4). – P. 417-423.
- [11] Zaporotskova, I.V. Theoretical Studies of the Structure of the Metal-carbon Composites on the Base of Acrylonitrile Nanopolymer / I.V. Zaporotskova, N.A. Anikeev, L.V. Kozhitov, O.A. Davletova, A.V. Popkova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6(3). – P. 03035-1-3
- [12] Wangxi, Z. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers / Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang // Carbon. – 2003. – Vol. 41(14). – P. 2805-2812.
- [13] Sanchez-Soto, P.J. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis / P.J. Sanchez-Soto, M.A. Aviles, J.C. del Rio, J.M. Gines, J. Pascual, J.L. Perez- Rodriguez / J Anal Appl Pyrolysis. – 2001. – Vol. 58-59. – P. 155-172.
- [14] Запороцкова, И.В. Пиролизованный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств – Волгоград: Издательство Волгоградского государственного университета, 2016. – 220 с.
- [15] Муратов, Д.Г. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов / Д.Г. Муратов, Л.В. Кожитов, И.В. Запороцкова, В.С. Сонькин, Н.П. Борознина, А.В. Подкова, С.В. Борознин, А.В. Шадрин – Волгоград: Изд-во Волгоградского государственного университета, 2017. – 650 с.
- [16] Basis Sets [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gaussian.com/basissets/> (26.02.2019).

- [17] Лекции от сообщества учёных Hunt Research Group. Раздел лекции «The Wavefunction» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.huntresearchgroup.org.uk/teaching/teaching_comp_chem_year4/L2_Wavefunction.pdf (26.02.2019).

Theoretical study of the structure and electronic energy structure of a metal composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni

D.P. Radchenko¹, I.V. Zaporotskova¹, L.V. Kozitov², N.P. Boroznina¹

¹Volgograd State University, Universitetsky pr. 100, Volgograd, Russia, 400062

²National University of Science and Technology “MISIS”, Leninsky pr. 4, Moscow, Russia, 119049

Abstract. A monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN) containing pairs of metal atoms Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Ni-Fe was studied in this work. The structure of the metal composite system was studied. Single-electron spectra were constructed, the band gap was analyzed, and a comparison was made with a similar characteristic of a PPAN containing no metal atoms. The binding energy was calculated and the charges of metals were established. The studies were performed using the DFT method with the B3LYP functional and the cc-pvdz basis.