



АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНОГО И МНОГОСЛОЙНОГО ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

О.А. Давлетова, И.В. Запороцкова

Развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нанокомпози́тов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров. Полиакрилонитрил (ПАН) является наиболее интересным по возможным областям применения и широко распространенным полимером. Для модифицирования химических свойств ПАН и получения его нанообразований был использован механизм самоорганизации структуры при взаимодействии ИК-излучения с полимером. В результате был получен так называемый пиролизованный ПАН (ППАН). Пиролизованный полиакрилонитрил обладает развитой поверхностью и способностью эффективно адсорбировать различные газы [2]. Экспериментально была обнаружена его адсорбционная активность в отношении некоторых легких атомов. Однако детальных теоретических исследований структуры и физико-химических свойств этого материала до настоящего времени не проводилось. Кроме того, отдельные экспериментальные исследования (например, по оксидированию полимера, по определению характера протонной проводимости и др.) нуждаются в теоретической интерпретации. В связи с вышесказанным нами была исследована возможность присоединения атомов водорода, кислорода, фтора и хлора к поверхности монослоя ППАН и одного

из слоев двухслойного ППАН. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической схемы MNDO, а также методом функционала плотности с функционалом B3LYP.

В качестве первого объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота (от общего числа атомов поверхности). Расстояние между атомами в слое составляет 1.4 Å. Были рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов на поверхности монослоя полимера: 1) над атомом углерода, 2) над центром связи C-C, 3) над центром углеродного гексагона.

В первом случае адсорбирующиеся атомы (Cl, H, O, F) присоединялись к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением адсорбирующихся атомов к атому углерода поверхности слоя вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через выбранный атом C. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции (рис. 1, а). Анализ энергетических кривых установил, что атомы H, O, F адсорбируются на поверхности ППАН, что подтверждается наличием минимума на энергетических кривых, который иллюстрирует факт образова-

ния химической связи между атомами Н, О, F и атомом углерода поверхности. Реализуется так называемая химическая адсорбция. Атом хлора также адсорбируется на поверхности, но в отличие от вышеперечисленных атомов адсорбционный комплекс «полимер – атом хлора» является метастабильным, так как значение энергии адсорбции близко к нулю.

Аналогично моделировались процессы для вариантов 2 и 3 ориентации адатомов над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила. Адатомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи С-С, либо над центром углеродного гексагона. На энергетической кривой взаимодействия атома Н и поверхности ППАН (рис. 1, б, кривая 1) имеется минимум, но образовавшийся адсорбционный комплекс «полимер – атом водорода» является метастабильным. Этот минимум соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса между во-

дородом и полимером, то есть так называемой физической адсорбции атома. Как видно из графиков (рис. 1, б), для варианта 2 реализуется лишь адсорбция атома кислорода, при этом положение атома О оказывается энергетически более выгодным, чем для варианта 1 (над атомом С) (табл. 1). Для варианта 3 (над центром углеродного гексагона) адсорбция выбранных атомов невозможна (рис. 1, в).

Далее было проведено сравнение механизмов адсорбции выбранных атомов на трех атомах углерода поверхности структуры, различающихся своим окружением: 1 – атом С не имеет в ближайшем окружении атомов N; 2 – атом N является вторым соседом атома С поверхности монослоя; 3 – атом N является первым и вторым соседом атома С поверхности монослоя (рис. 2). Для всех предложенных вариантов была построена зависимость энергии от расстояния R адсорбирующихся атомов до атома углерода поверхности (рис. 3).

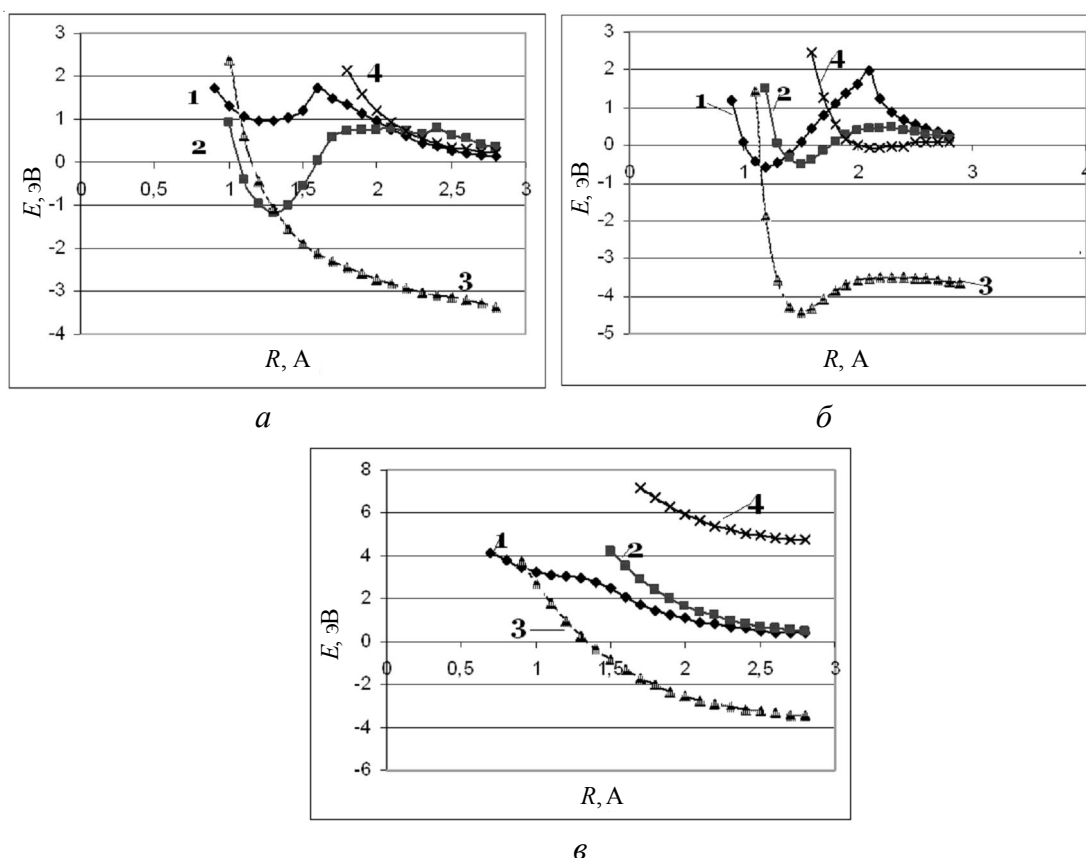


Рис. 1. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов Н, О, F, Cl и ППАН при различных ориентациях адсорбирующихся атомов на поверхности монослоя полимера: а – над атомом углерода поверхности; б – над центром связи С-С; в – над центром углеродного гексагона (1 – для атома водорода; 2 – для атома кислорода; 3 – для атома фтора; 4 – для атома хлора)

Основные энергетические характеристики процесса адсорбции атомов Н, О, F, Cl на монослое ППАН

Варианты ориентации адатомов	MNDO		B3LYP	
	Адсорбция атома водорода			
	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, Å
1	-0,590	1,20	-0,670	1,20
2	0,950	1,30	1,060	1,30
Адсорбция атома кислорода				
1	-0,490	1,50	-0,840	1,50
2	-1,064	1,42	-1,690	1,44
Адсорбция атома фтора				
1	-4,700	1,50	-4,650	1,48
2	–	–	–	–
Адсорбция атома хлора				
1	0,073	2,20	0,095	2,10
2	–	–	–	–

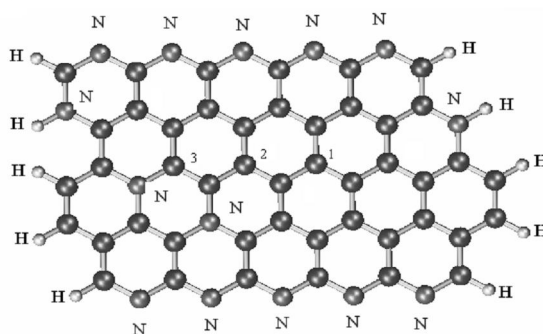


Рис. 2. Варианты расположения адсорбционного центра на поверхности ППАН

Сравнение энергетических кривых показало, что на процесс адсорбции атома водорода и хлора негативно влияет поверхностный азот, соседство с которым приводит к увеличению энергетического барьера, уменьшению энергии адсорбции (для атома водорода) и увеличению расстояния адсорбции (для атома хлора). На профиле потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с поверхностью ППАН присутствует минимум, что иллюстрирует факт образования химической связи между кислородом и поверхностным атомом углерода. Для всех вариантов окружения расстояние адсорбции одинаково и равно 1.5 Å. Следует отметить, что соседство адсорбционного центра с атомами азота приводит к увеличению энергии адсорбции, то

есть атомы азота активизируют процесс окислирования ППАН. Для присоединения атомов фтора к поверхности монослоя положение адсорбционного центра значительной роли не играет.

Далее рассматривалась адсорбция атомарного кислорода и водорода на одной из внешних поверхностей двухслойного ППАН. Расстояние между слоями по аналогии с графитом выбиралось равным 3.4 Å. Для моделирования процесса адсорбции О и Н были рассмотрены энергетически более выгодные варианты расположения слоев друг относительно друга [1]: 1) один слой расположен строго над другим (симметричная структура); 2) один слой смещен относительно другого на ½ гексагона (рис. 4).

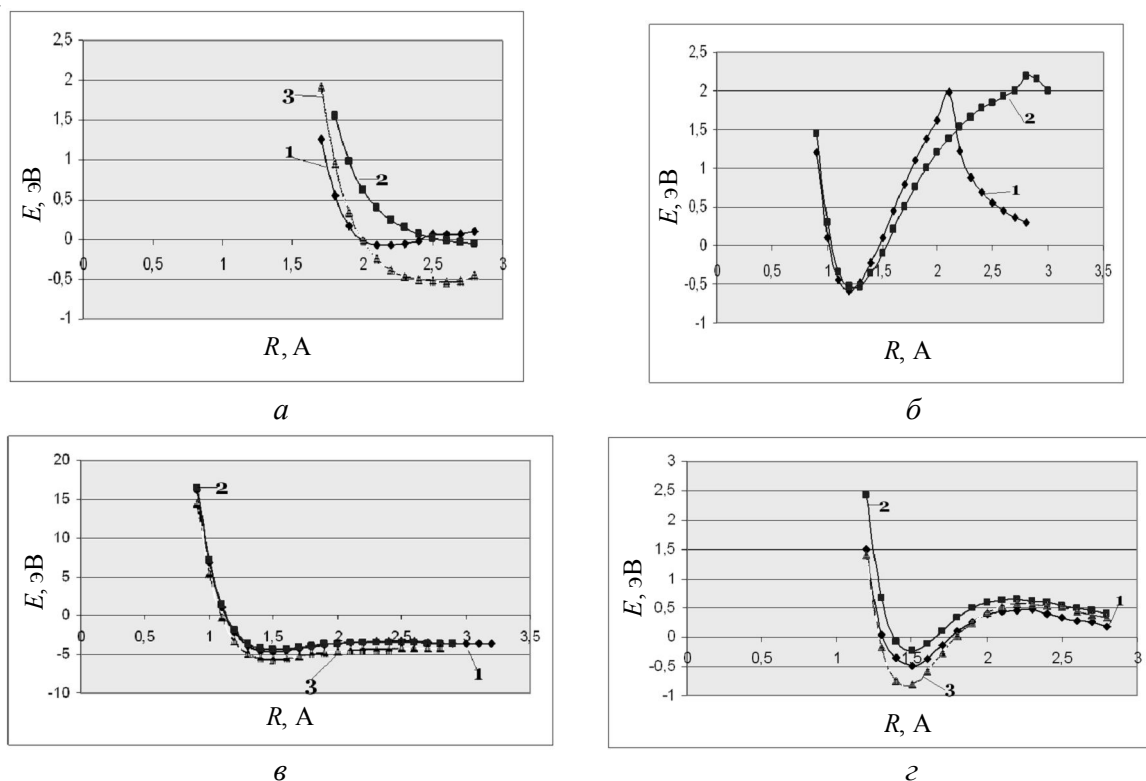


Рис. 3. Профиль поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции атомов H, O, F, Cl на различные атомы поверхности ППАН (1 – адсорбционный центр не имеет в ближайшем окружении атомов N; 2 – атом N является вторым соседом адцентра; 3 – атом N является первым и вторым соседом адцентра):

а – адсорбция атомов хлора; б – адсорбция атомов водорода; в – адсорбция атомов кислорода; г – адсорбция атомов фтора

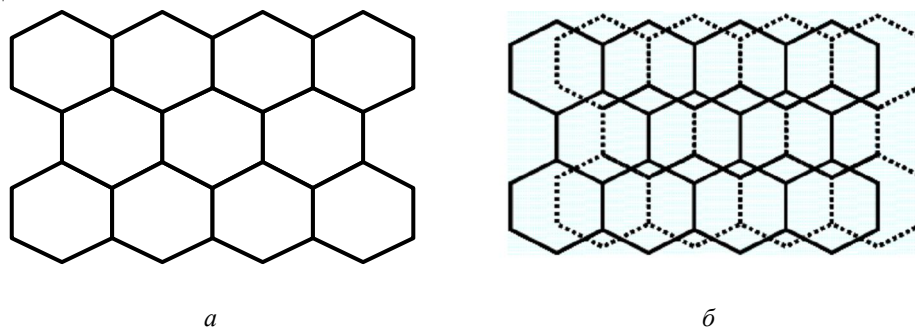


Рис. 4. Конфигурация взаимного расположения слоев двухслойного ППАН:

а – без сдвига; б – со сдвигом на $\frac{1}{2}$ гексагона

Выполненные расчеты выявили особенности процесса адсорбции выбранных атомов на двухслойной структуре. Анализ энергетических кривых (рис. 5) позволил установить, что в случае сдвига слоев на $\frac{1}{2}$ гексагона на кривых присутствуют два энергетических минимума, то есть наряду с химической наблюдается и физическая адсорбция. При этом расстояние и величина

на энергии химической адсорбции практически не изменяются (табл. 2).

Таким образом, выполненные исследования адсорбционных характеристик однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила и доказанная адсорбционная активность ППАН в отношении легких атомов водорода, кислорода, фтора и хлора позволяют предположить возможность исполь-

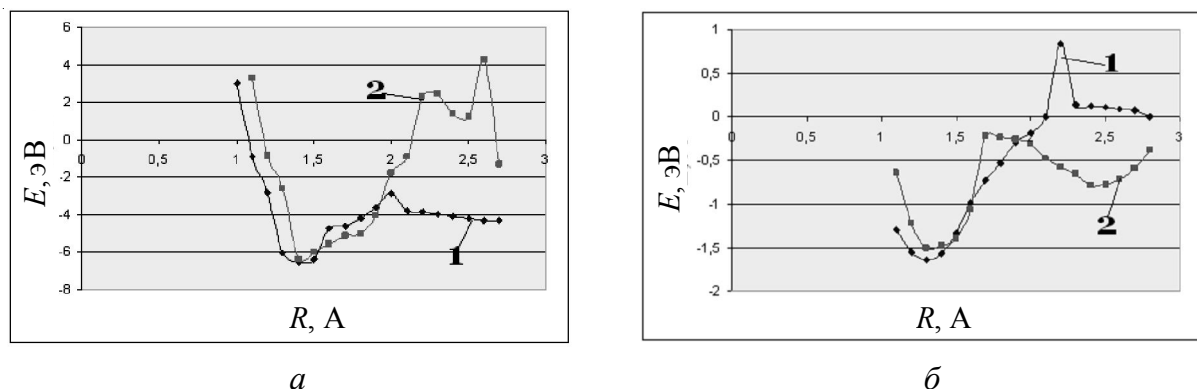


Рис. 5. Профиль потенциальной энергии взаимодействия атомов водорода и кислорода с двухслойным пиролизированным полиакрилонитрилом (1 – без сдвига слоев; 2 – со сдвигом слоев на ½ гексагона):
 а – процесс адсорбции атома водорода; б – процесс адсорбции атома кислорода

Таблица 2

Основные энергетические характеристики * процесса адсорбции атомов кислорода и водорода на двухслойном ПАН

Атом	Вариант расположения слоев	$E_{ад}$, эВ	R_w , Å	E_{ch} , эВ	R_{ch} , Å
Водород	Без сдвига	–	–	1,64	1,30
	Со сдвигом	-0,79	2,40	-1,50	1,30
Кислород	Без сдвига	–	–	-6,52	1,42
	Со сдвигом	1,20	2,50	-6,40	1,42

* R_w – расстояние физической адсорбции, $E_{ад}$ – энергия физической адсорбции, E_{ch} – энергия химической адсорбции, R_{ch} – расстояние химической адсорбции.

зования данного полимера в качестве эффективного адсорбента, а также хранилища выбранных атомов, что открывает новые перспективы применения этого распространенного, но весьма уникального полимерного наноматериала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запороцкова, И. В. Моделирование и полуэмпирические исследования структуры пиролизиро-

ванного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф., Волгоград, 10–11 дек. 2008 г. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2008. – С. 352–358.

2. Структура и физико-химические свойства органического полупроводника на основе полиакрилонитрила и его композита с наночастицами меди / Л. В. Кожитов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4. – С. 7–12.