



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2020.2.6>

УДК 544:533.583.2

ББК 24.7

МОДИФИКАЦИЯ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА АТОМАМИ СЕРЕБРА¹

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Олеся Александровна Какорина

Кандидат физико-математических наук, доцент,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Игорь Александрович Какорин

Студент,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В работе представлена возможность и механизмы образования металлокомпозита на основе однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила при взаимодействии с атомами серебра. Описаны результаты процесса адсорбции атома серебра на поверхности полимера, показана возможность заполнения межслоевого пространства атомами металла, установлены геометрические и электронно-энергетические характеристики. Теоретические расчеты выполнены с использованием модели молекулярного кластера неэмпирическим методом в базисе STO.

Ключевые слова: полимеры, серебро, металлокомпозит, адсорбция, молекулярный кластер.

Введение

Полимеры занимают в нашем обществе большую нишу, и нет людей, которым нужно доказывать, что развитие промышленности и использование полимеров является одним из главных направлений развития. Очень слож-

но выделить какое-либо направление, в котором бы не использовались полимеры, практически везде они могут заменять почти все натуральные материалы, например: металлы, древесину, а также выступать в качестве исходных материалов для получения новых уникальных веществ с неизученными свойствами.

Если изучить темп роста производства полимеров, то можно заметить, что данный рост превосходит рост аналогичных веществ из натуральных материалов. Есть ещё одно преимущество у полимеров, так называемая экономическая выгода, т.е. получить полимеры с новыми свойствами намного дешевле, чем использовать известные материалы [1; 12].

Актуальность исследования определена тем, что в последнее время интерес ученых привлекает поиск новых материалов для наноэлектроники [10, с. 293–296]. В современной электронике могут найти применение новые материалы представляющие собой металлополимерные нанокомпозиты [8]. Выполненные ранее расчеты показали возможность создания подобных соединений на основе углеродных нанотрубок и графена. Но наряду с данными материалами популярностью в наноматериаловедении в настоящее время начинают пользоваться другие вещества. Среди них наиболее перспективным является пиролизированный полиакрилонитрил, благодаря своим уникальным электронным и физико-химическим свойствам [2; 3; 6; 7]. Однако в чистом виде данный материал не позволяет полностью удовлетворить потребности производителей наноэлектронных устройств [9]. На основе ППАН уже получены металлокомпозиты [5; 4; 11; 13; 15]. В работе показана возможность получить металлокомпозит при помощи модифицирования ППАН атомами серебра.

Адсорбция атома серебра на поверхности ППАН

В качестве объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота поверхности (от общего числа атомов). Расстояние меж-

ду атомами в слое составляет 1.4 Е. Рассмотрены пять вариантов ориентации адсорбирующегося атома Ag на поверхности монослоя полимера: 1) над атомом углерода, 2) над атомом азота; 3) над центром связи C-C, 4) над центром связи C-N, 5) над центром гексагона (рис. 1).

В первом и во втором случаях адсорбирующийся атом Ag присоединялся к поверхностному атому углерода или азота, находящемся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением адсорбирующихся атомов к атому поверхности слоя вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через выбранный атом полимера. Аналогично моделировались процессы для вариантов 3, 4 и 5 ориентации атома над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила. Атом пошагово приближали к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи C-C и C-N, либо над центром углеродного гексагона.

Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции (рис. 2). Анализ энергетических кривых установил, что атомы серебра адсорбируются на поверхности ППАН, что подтверждается наличием минимума на энергетических кривых. Следует заметить, что процесс адсорбции практически не зависит от выбранного адсорбционного центра, атом серебра безбарьерно подходит к поверхности и образует связь с атомами полимера. Расстояние адсорбции и значение энергии адсорбции представлены в таблице 1.

Анализ зарядового распределения при адсорбции атома серебра на различные адсорбционные центры поверхности полимера показал, что атом серебра всегда заряжен

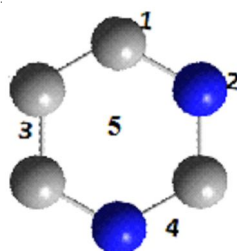


Рис. 1. Различные положение атома серебра над поверхностью ППАН

положительно, а атомы, образующие с ним связь, несут на себе отрицательный заряд. Также установлено, что адсорбция атома металла на монослое ППАН приводит к изменению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной DE_g чистого ППАН, адсорбция атома серебра в положениях 1–4 приводит к уменьшению ширины запрещенной щели, а при адсорбции на центр гексагона (положение 5) наблюдается незначительно увеличение данного параметра (см. рис. 3).

Проникновение атома серебра в межплоскостное пространство ППАН через дефект структуры

Для изучения процесса проникновения атома серебра рассматривалась двухслойная структура пиролизованного полиакрилонитрила, при этом один из слоев содержал вакансию (так называемый *V*-дефект).

Пошаговое приближение атома серебра к двухслойному ППАН дало возможность для

построения профиля поверхности потенциальной энергии системы «двухслойный пиролизованный полиакрилонитрил – атом Ag» (см. рис. 4). Анализируя энергетическую зависимость внедрения атома серебра в межплоскостное пространство полимера видно, что атом безбарьерно подходит к верхнему слою, проходит через вакансию, при этом образует химическую связь с атомами углерода вакансии, далее приближается ко второму слою и образует химическую связь с атомом углерода (рис. 5). Энергия рассчитывалась как разность между полной энергией $E(R)$ системы «двухслойный ППАН (2-ППАН) – атом Ag» на определенном расстоянии R и суммой полных энергий не контактирующих атома серебра и полимера (то есть на расстоянии $R = \infty$):

$$E_a = E_{2\text{-ППАН}+\text{Ag}} - (E_{2\text{ППАН}} + E_{\text{Ag}}).$$

Далее рассматривалось проникновение атома серебра в структуру ППАН, в которой был внедрен атом серебра. Атом серебра

Таблица 1

Основные энергетические характеристики процесса адсорбции атома Ag на монослое ППАН

№ варианта	$E_{ад}$, эВ	E_a , эВ	Рад, Å
1	-1,94616	-	1,4
2	-0,83776	-	1,4
3	-3,46528	-	1,4
4	-5,9469	-	1,4
5	-8,48096	-	0,9

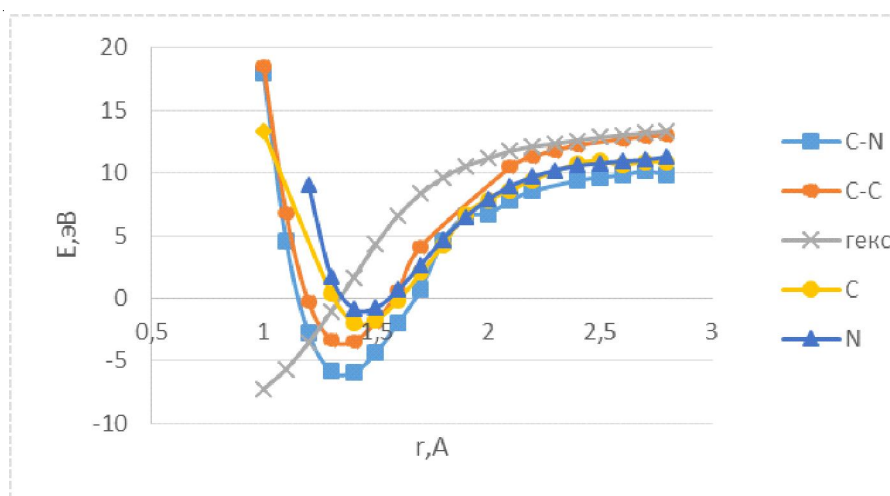


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома серебра с поверхностью ППАН

ра приближался к другому атому серебра, который находился в центре вакансии на слое ППАН. Анализ результатов геометрии показал, что атом серебра приближаясь к внедренному атому, продвигает этот атом к нижней слою, при этом сам становится на его место (см. рис. 6).

Изучение стабильного состояния элементарной ячейки серебра при взаимодействии с ППАН

Серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку, параметры решетки 4,086 Å (см. рис. 7).

Далее были исследованы электронно-энергетические характеристики ППАН, содержащего элементарную ячейку серебра. Рассматривались различные положения кристаллической решетки между слоями ППАН:

- 1) грани кристаллической решетки расположены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на боковую грань;
- 2) ребра кристаллической решетки направлены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на атом в вершине решетки;
- 3) грани кристаллической решетки расположены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на ребро куба;

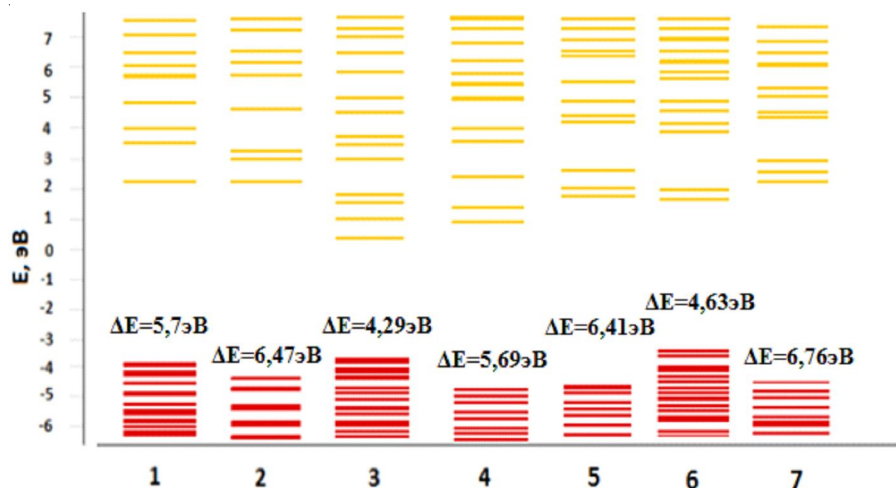


Рис. 3. Одноэлектронные энергетические спектры пиролизованного полиакрилонитрила, рассчитанные методом МК:

- 1 – чистый ППАН 20 % атомов N от общего числа атомов; 2 – чистый ППАН 22,8 % атомов N от общего числа атомов; 3 – ППАН с адсорбирующимся атомом серебра на поверхности над атомом углерода; 4 – над атомом азота; 5 – над центром связи C-C; 6 – над центром связи C-N; 7 – поверхности над центром гексагона

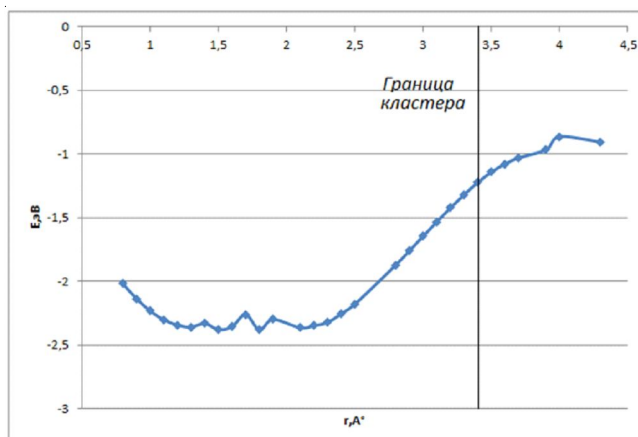


Рис. 4. Профиль поверхности проникновения атома серебра в межслоевые пространства ППАН через дефект поверхности

4) ребра кристаллической решетки расположены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на боковую грань;

5) атомы в вершине кристаллической решетки направлены к слоям ППАН, вид сбоку направлен на ребро куба;

6) ребра кристаллической решетки направлены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на ребро куба (см. рис. 8).

В результате выполненных расчетов была определена энергия системы (табл. 2), которая вычислялась следующим образом:

$$E_{\text{сист}} = E_{\text{полн}} - (E_{2\text{ППАН}} + E_{\text{ЭЯсереб}})$$

Сравнение результатов энергии системы для каждого варианта ориентации ЭЯ серебра в межплоскостном пространстве поли-

мера показала, что наиболее стабильным вариантом является структура № 1, когда грани кристаллической решетки расположены параллельно слоям ППАН, вид сбоку направлен на боковую грань. Так как энергия системы практически одинакова для всех вариантов ориентации, то возможно существование всех предложенных металлополимерных композитов.

Анализ геометрии двухслойного ППАН, содержащей ГЦК серебра в межплоскостном пространстве после оптимизации параметров (см. рис. 9) показал, что наличие ЭЯ серебра существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН. Центры слоев остаются неизменными, когда расстояние между крайними увеличивается. ЭЯ серебра не меняет своих геометрических параметров.

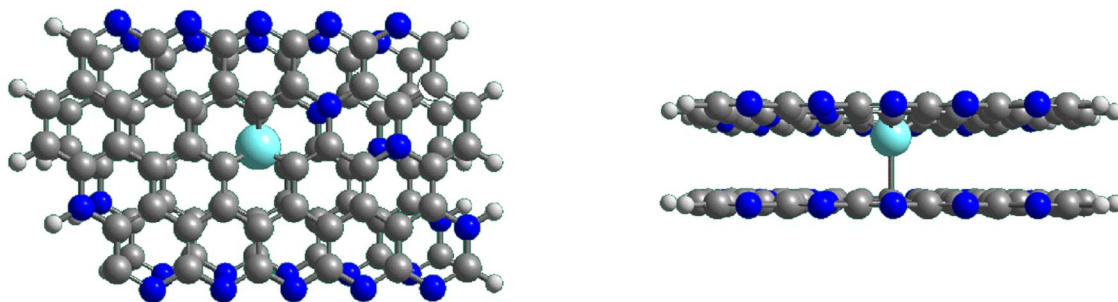


Рис. 5. Структура ППАН с атомом серебра

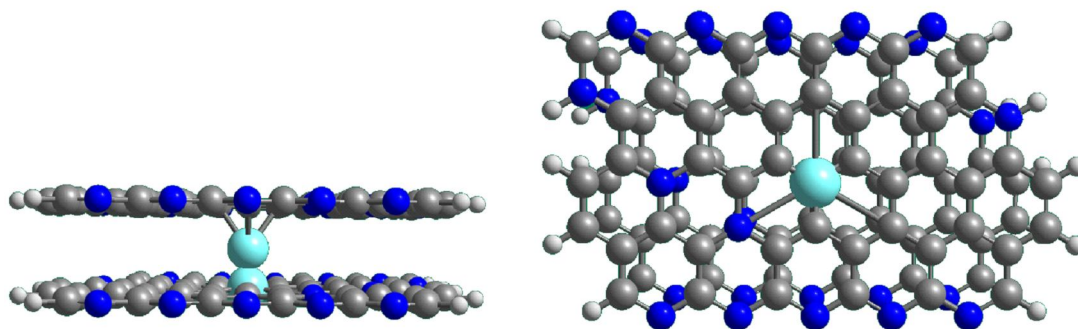


Рис. 6. Структура ППАН с двумя атомами серебра

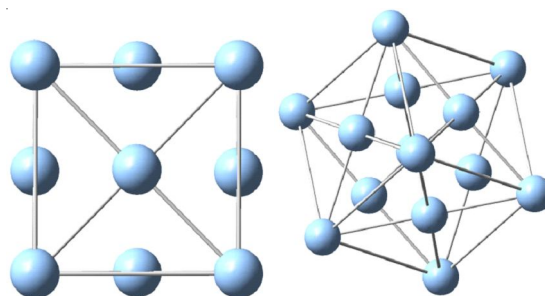


Рис. 7. Кристаллическая решетка серебра

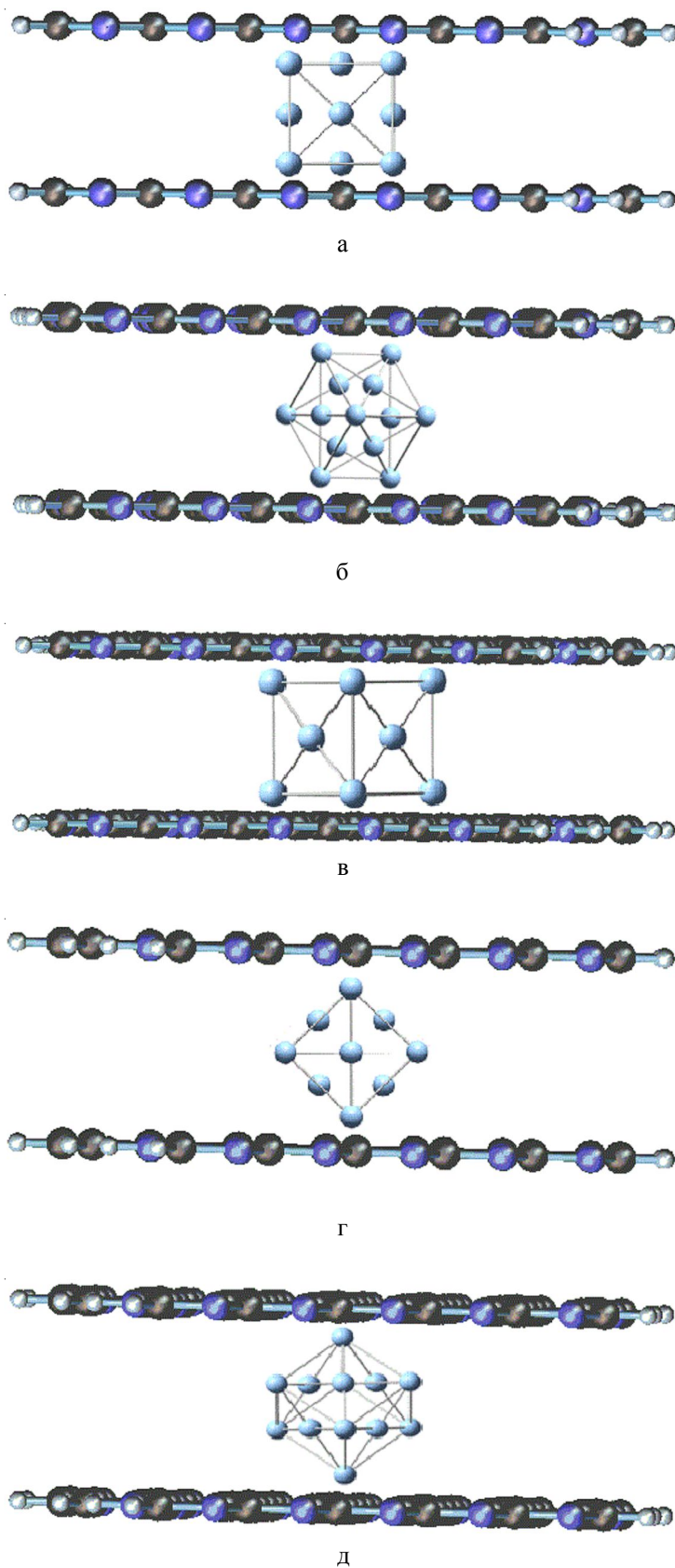
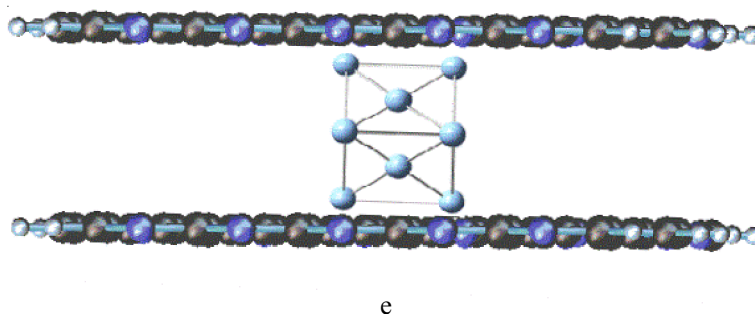


Рис. 8. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой серебра между слоями (вид сбоку) (см. также с. 38):

а – вариант 1; б – вариант 2; в – вариант 3; г – вариант 4; д – вариант 5



e

Рис. 8. Окончание:

e – вариант 6

Таблица 2

Энергия системы различного расположения элементарной ячейки серебра в межслоевом пространстве ППАН

Вариант расположения ЭЯ Ag	1	2	3	4	5	6
Энергия системы, эВ	118,3	114,56	112,73	115,34	110,84	113,1

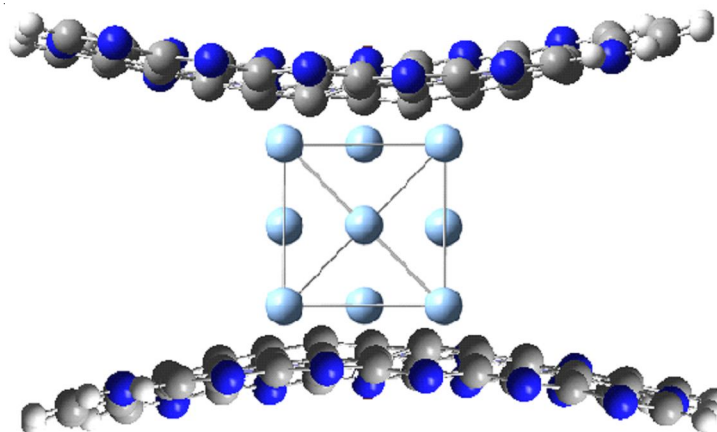


Рис. 9. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой серебра между слоями после оптимизации параметров (вид сбоку)

Анализ геометрии двухслойного ППАН, содержащей ГЦК серебра в межплоскостном пространстве после оптимизации параметров (см. рис. 10) показал, что наличие ЭЯ серебра существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН. Центры слоев отдаляются от ЭЯ, когда расстояние между краями остается неизменным. ЭЯ серебра не меняет своих геометрических параметров.

Далее было изучено изменение зарядового распределения ЭЯ серебра при помещении ее в межплоскостное расстояние ППАН. Анализ зарядового распределения установил,

что атомы серебра в узлах решетки меняют свой знак на противоположный, т.е. происходит перенос электронной плотности с атомов серебра на атомы слоев ППАН, в следствие чего нейтральные атомы ППАН приобретали отрицательный заряд.

Заключение

Изучены структура и электронно-энергетическое состояние металлоуглеродного нанокompозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила с атомами серебра. Установ-

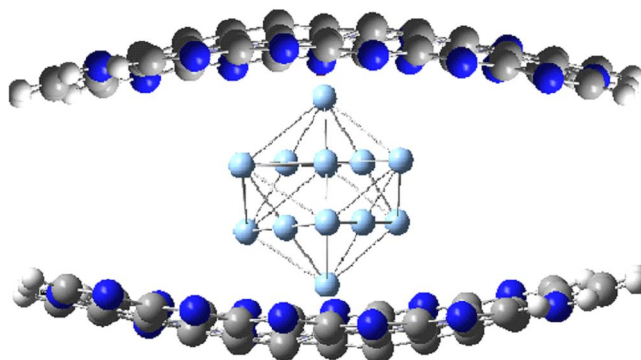


Рис. 10. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой серебра между слоями после оптимизации параметров (вид сбоку направлен на реро куба)

лено, что атом серебра адсорбируется на поверхности ППАН, и процесс адсорбции практически не зависит от выбранного адсорбционного центра. Введение металлических атомов в межплоскостное пространство ППАН вызывает искривление изначально планарных монослоев ППАН, при этом структура сохраняет свою стабильность. Обнаружено, что наличие атомов металлов в структуре ППАН вызывает изменение ширины запрещенной зоны, что приводит к изменению проводящих свойств полученного нанокompозита.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005 p_a.

The reported study was funded by RFBR and the Administration of Volgograd region in the framework of scientific project No. 19-43-340005 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аблеев, Р. И. Применение полимерных материалов в кабельной промышленности / Р. И. Аблеев, Р. Н. Гимаев // Полиуретановые технологии. – 2008. – № 4 (17).
2. Запороцкова, И. В. Пиролизованный полиакрилонитрил: строение, свойства и получение / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2015. – 212 с.
3. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакри-

лонитрила ((C₃H₃N)_n) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2007. – № 3. – С. 26.

4. Исследование процессов окисления полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева / Х. В. Нгуен, С. М. Зорин, В. В. Козлов, К. Т. Нгуен // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 57–61.

5. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 17, № 12. – С. 134–142.

6. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4. – С. 45–49.

7. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокompозитов / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Г. Муратов, А. В. Нуриев, Е. В. Якушко // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы 2-й Всероссийской научнотехнической конференции. – Волгоград, 2009.

8. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.

9. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Д. Г. Муратов // Материалы электронной техники. – 2008. – № 1. – С. 59–65.

10. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М. : Мир, 2001. – 519 с.

11. 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. 7-10.

12. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко. – М. : МИСиС, 2007. – 544 с.

13. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization / T. L. Kline, Y.-H. Xu, Y. Jing, J.-P. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – P. 1525–1528.

14. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry / F. Jensen. – Chichester, England : John Wiley and Sons, 1999. – P. 150–176.

15. Metal–carbon nanocomposites based on pyrolysed polyacrylonitrile / I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov, N. A. Anikeev, O.A. Davletova, A. V. Popkova, D. G. Muratov, E. V. Yakushko // Modern Electronic Materials. – Vol. 1, Iss. 2. – P. 43–49.

REFERENCES

1. Ableev R.I. Primenenie polimernykh materialov v kabelnoi promyshlennosti. *Poliuretanovye tekhnologii*, 2008, no. 4 (17).

2. Zaporotskova I.V. *Pirolizovannyi poliakrilonitril: stroenie, svoystva i poluchenie*. Volgograd, Izd-vo VolGU, 2015. 212 p.

3. Muratov D.G., Kozlov V.V., Krapukhin V.V., Kozhitov L.V., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. Issledovanie elektroprovodnosti i poluprovodnikovyykh svoystv novogo uglerodnogo materiala na osnove IK-pirolizovannogo poliakrilonitrila ((C₃H₃N)_n). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki*, 2007, no. 3, p. 26.

4. Nguen Kh.V., Zorin S.M., Kozlov V.V., Nguen K.T. Issledovanie protsessov okisleniya poliakrilonitrila pod deistviem IK-nagreva. *Elektromagnitnye volny i elektronnye sistemy*, 2014, vol. 19, no. 2, pp. 57-61.

5. Zaporotskova I.V. et al. Metallouglerodnye nanokompozity na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila. *Izvestiya vysshikh uchebnykh*

zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki, 2014, vol. 17, no. 12, pp. 134–142.

6. Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaia E.V., Pavlov S.A. O khimicheskikh prevrashcheniyakh poliakrilonitrila pri termicheskoi obrabotke v vakuume i atmosfere ammiaka. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki*, 2004, no. 4, pp. 45-49.

7. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostishin V.G., Morchenko A.T., Muratov D.G., Nuriev A.V., Iakushko E.V. Poluchenie i svoystva uglerodnykh nanokristallicheskiykh materialov i mnogofunktsionalnykh metallopolimernykh nanokompozitov. *Nanotekhnologii i nanomaterialy: sovremennoe sostoianie i perspektivy razvitiya v usloviyakh Volgogradskoi oblasti : materialy 2-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*. Volgograd, 2009.

8. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Ufliand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh*. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 672 p.

9. Zaporotskova I.V., Davletova O.A., Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Krapukhin V.V., Muratov D.G. Protonnaya provodimost uglerodnykh nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primenenie. *Materialy elektronnoi tekhniki*, 2008, no. 1, pp. 59-65.

10. Stepanov N.F. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya*. Moscow, Mir Publ., 2001.

11. Kozhitov L.V. et al. Struktura i fiziko-khimicheskie svoystva organicheskogo poluprovodnika na osnove poliakrilonitrila i ego kompozita s nanochastitsami medi. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki*, 2004, no. 4, pp. 7-10.

12. Kozhitov L.V., Kosushkin V.G., Krapukhin V.V., Parkhomenko Iu.N. *Tekhnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki*. Moscow, MISiS, 2007. 544 p.

13. Kline T.L., Xu Y.-H., Jing Y., Wang J.-P. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, pp. 1525-1528.

14. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester, England, John Wiley and Sons, 1999, pp. 150-176.

15. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Davletova O.A., Popkova A.V., Muratov D.G., Yakushko E.V. Metal–carbon nanocomposites based on pyrolysed polyacrylonitrile. *Modern Electronic Materials*, vol. 1, iss. 2, pp. 43-49.

MODIFICATION OF PYROLYZED POLYACRYLONITRILE WITH SILVER ATOMS

Irina V. Zaporotskova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director, Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Olesia A. Kakorina

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Igor A. Kakorin

Student,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Recently, the search for new materials for nanoelectronics has attracted the interest of scientists. New materials, which are metal-polymer nanocomposites, can be used in modern electronics. The paper presents the possibility and mechanisms for the formation of a metal composite based on single-layer and two-layer pyrolyzed polyacrylonitrile when interacting with silver atoms. The results of the silver atom adsorption on the polymer surface are described, the possibility of filling the interlayer space with metal atoms is shown, and geometric and electron-energy characteristics are established. Theoretical calculations were performed using a molecular cluster model using a non-empirical method in the STO basis. The structure and electron-energy state of a metal-carbon nanocomposite based on pyrolyzed polyacrylonitrile with silver atoms are studied. It was found that the silver atom is adsorbed on the surface of PPAN, and the adsorption process is almost independent of the selected adsorption center. The introduction of metal atoms into the interplanar space of PPAN causes the initially planar monolayers of PPAN to bend, while the structure retains its stability. It was found that the presence of metal atoms in the PPAN structure causes a change in the band gap, which leads to a change in the conductive properties of the resulting nanocomposite.

Key words: polymers, silver, metal composite, adsorption, molecular cluster.