

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 538.975

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОДНОСЛОЙНОГО И ДВУХСЛОЙНОГО ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2013 г. И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов*, А. В. Попкова*
Волгоградский государственный университет,
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Представлены результаты теоретического квантово-химического изучения механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности современного полимерного материала — пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). Рассмотрено три варианта ориентации атома водорода относительно поверхности монослоя ППАН и пять вариантов ориентации молекулы водорода относительно поверхности одно- и двухслойного ППАН, различающиеся наличием атомов азота в ближайшем окружении выбранного адсорбционного центра полимера. Построены и проанализированы профили поверхности потенциальных энергий адсорбции атома и молекулы водорода, определены основные энергетические и геометрические характеристики процессов: энергии и расстояния адсорбции, а также зарядовые перераспределения в системах. Доказано, что ни атом, ни молекула водорода не могут адсорбироваться над центром гексагона поверхности однослойного ППАН, в остальных случаях реализуется химическая адсорбция. Для адсорбции над поверхностью двухслойного ППАН адсорбция возможна для всех вариантов ориентации молекулы водорода. Установлено негативное влияние атома азота поверхности полимера на эффективность адсорбции атомарного водорода и позитивное влияние на адсорбцию молекулярного водорода.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил, атомарный водород, молекулярный водород, гидрогенизация, адсорбция, профиль поверхности потенциальной энергии.

Введение

Настоящий период развития человеческого общества часто называют полимерным, так как полимеры широко используют во всех областях техники и быта: в медицине, сельском хозяйстве, машино- и приборостроении, строительстве, электротехнике, электронике, оптоэлектронике и на транспорте. Одним из наиболее распространенных полимеров является полиакрилонитрил (ПАН). В состоянии пиролиза ПАН меняет свои свойства [1—3]. Например, проводимость пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) может изменяться от металлической до полупроводниковой и даже диэлектрической в зависимости от способов его модифицирования различными атомами и молекулами [4, 5]. Поэтому ППАН является привлекательным материалом для создания новых элементов нанoeлектроники.

На сегодняшний день выполнено большое число экспериментальных исследований ППАН [6—9]. Однако далеко не все из них теоретически обоснованы. Ранее были изучены особенно-

сти строения ППАН и выявлена наиболее вероятная его конфигурация [10—12]. Ниже рассмотрены вопросы теоретического изучения механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности ППАН с целью определения свойств получаемой наносистемы, полезных для применения в различных областях. В качестве объектов исследования были выбраны одно- и двухслойный ППАН, содержащий атомы углерода и азота, расстояние между которыми составляет 0,14 нм.

Исследование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхность монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

На первом этапе исследования был изучен процесс адсорбции атома водорода на поверхность монослоя ППАН. Рассмотрены три варианта ориентации атома водорода на поверхности монослоя полимера:

- над атомом углерода;
- над центром связи C—C;
- над центром углеродного гексагона.

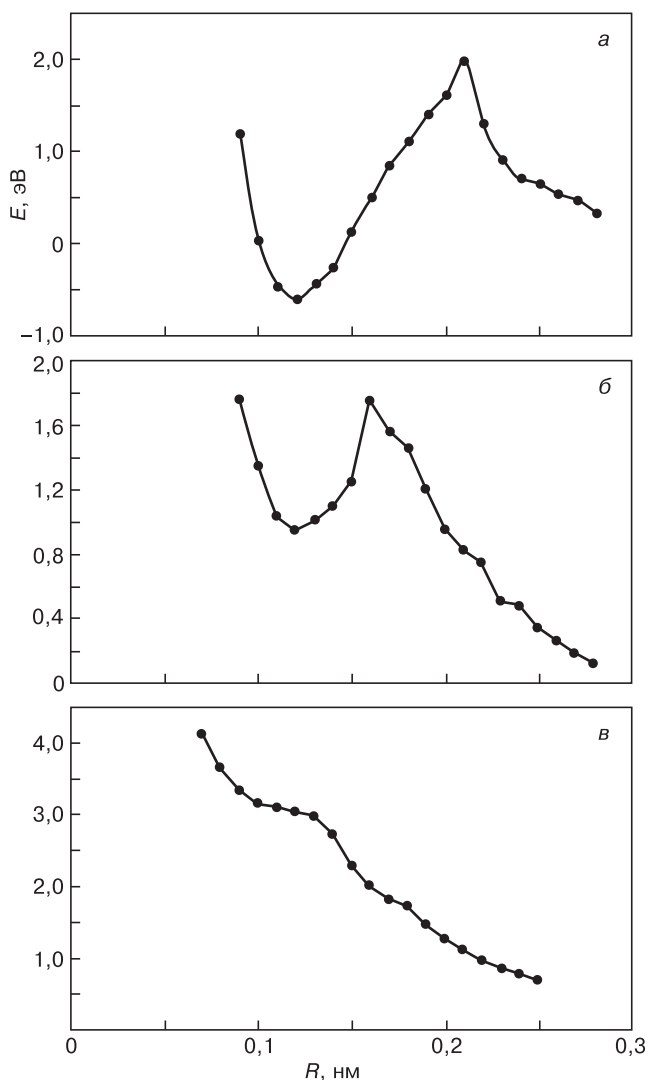


Рис. 1. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на поверхности монослоя ППАН для различных вариантов ориентации атома водорода относительно поверхности ППАН: а — вариант 1; б — вариант 2; в — вариант 3

Расчеты были проведены с использованием модели молекулярного кластера в рамках расчетной схемы MNDO [13—15] и метода функционала плотности DFT с потенциалом B3LYP [16].

В первом случае (вариант 1) адсорбирующийся атом (адатом) водорода присоединялся к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировали пошаговым приближением адсорбирующегося атома водорода к атому углерода поверхности слоя вдоль перпендикуляра, проведенного через выбранный атом углерода. Геометрию системы «ППАН — атом водорода» оптимизировали на каждом шаге. Были построены профили поверхности потенциальной энергии процесса (рис. 1). Анализ энергетических кривых, полученных в результате расчетов, установил, что атом водорода адсорбируется на поверхности ППАН. Это подтверждается наличием мини-

мума на энергетической кривой, иллюстрирующего факт образования химической связи между атомом водорода и атомом углерода поверхности (см. рис. 1, а). Реализуется так называемая химическая адсорбция.

Аналогично моделировали процессы адсорбции 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 гексагона поверхности. На энергетической кривой взаимодействия атома водорода и поверхности ППАН для варианта 2 взаимной ориентации имеется минимум (см. рис. 1, б), но образовавшийся адсорбционный комплекс «полимер — атом водорода» является метастабильным, так как минимум энергетической кривой, описывающей процесс, лежит в положительной области значений (табл. 1). Для варианта 3 (над центром углеродного гексагона) адсорбция атома водорода невозможна (см. рис. 1, в). Для подтверждения результатов MNDO-расчетов дополнительно выполнены исследования процесса адсорбции атомарного водорода методом DFT. Результаты представлены в табл. 1. Анализ зарядового распределения в системе обнаружил, что при адсорбции атомов водорода во всех случаях имеет место перенос электронной плотности $\Delta\rho_{ад}$ с адатома на поверхность ППАН.

Исследование процесса адсорбции молекулярного водорода на поверхность монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Далее был рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН. Исследована параллельная ориентация молекулы H_2 относительно поверхности. Рассмотрены следующие варианты расположения молекулы относительно поверхности.

1. Один атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, в ближайшем окружении которого (на расстоянии до второго соседа включительно) имеются четыре атома азота (рис. 2, атом 1); молекула H_2 расположена параллельно связи С—С (обозначена номерами 1—1' на рис. 2).

Таблица 1

Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

№ варианта	MNDO		DFT/B3LYP	
	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, нм	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, нм
1	-0,59	0,12	-0,67	0,12
2	0,95	0,13	1,06	0,13

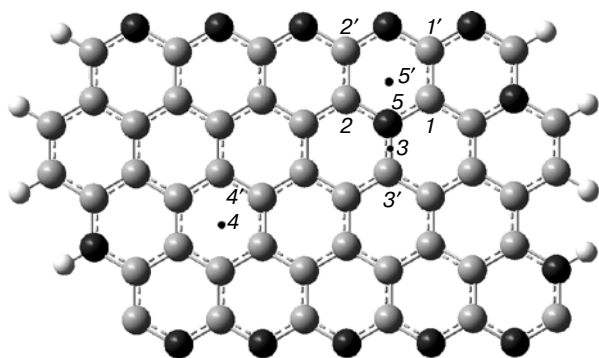


Рис. 2. Варианты расположения молекулы водорода относительно монослоя ППАН при ее параллельной ориентации

2. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности, в ближайшем окружении которого (до второго соседа включительно) имеются три атома азота (рис. 2, атом 2); молекула H_2 параллельна связи $C-C$ (обозначена номерами 2—2' (см. рис. 2).

3. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на середину связи $C-N$ монослоя (точка 3 на рис. 2); молекула водорода параллельна связи и направлена в сторону атома углерода (см. направление 3—3' на рис. 2).

4. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на фиктивный атом в центре углеродного гексагона (точка 4 на рис. 2); молекула H_2 параллельна направлению от центра гексагона к атому углерода, т. е. ориентирована в направлении 4—4' (см. рис. 2).

5. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом азота (см. точку 5 на рис. 1); молекула H_2 параллельна направлению от атома азота к центру гексагона, т. е. в направлении 5—5' на рис. 2.

Выполненные в рамках схемы MNDO расчеты позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции молекулы водорода для каждого варианта ориентации (рис. 3).

Для вариантов 1 и 2 профили потенциальных энергий представлены на рис. 3. Анализ кривых обнаружил факт химической адсорбции молекулы H_2 на расстоянии 0,19 нм от поверхности для обоих вариантов ориентации, энергии адсорбции при этом составили 6,98 и 6,55 эВ соответственно.

Анализ результатов расчетов, выполненных для варианта 3 ориентации молекулы H_2 (на точку 3 на рис. 2), обнаружил, что молекула H_2 при приближении к плоскости ППАН начинает сдвигаться в сторону атома азота монослоя. В непосредственной близости к поверхности ППАН происходит диссоциация молекулы H_2 на атомы водорода, которые образуют отдельные химические связи с атомами углерода и азота монослоя. При этом каждый атом водорода образует химические связи с соответствующими атомами поверхности на расстоянии 0,15 нм, энергия адсорбции при этом составля-

ет 1,49 эВ. Профиль поверхности потенциальной энергии данного взаимодействия представлен на рис. 3.

Для варианта 4 ориентации молекулы водорода относительно поверхности монослоя ППАН (расстояние 4—4' на рис. 2) также был построен профиль потенциальной энергии процесса адсорбции H_2 на поверхность (см. рис. 3). Отсутствие минимума на этой кривой свидетельствует, что адсорбция молекулы H_2 в этом случае не происходит.

Итак, сравнение результатов процесса адсорбции молекулы H_2 на поверхности монослоя ППАН для четырех вариантов ориентации молекулы относительно поверхности ППАН позволило сделать следующий вывод: атом азота является своего рода «катализатором» для адсорбции молекулы водорода на монослое ППАН, стимулирующим данный процесс (варианты 1, 2, 3). Это подтверждается большими значениями энергий адсорбции для тех вариантов ориентации молекулярного водорода, когда центр адсорбции находится вблизи атома азота ППАН.

Учитывая обнаруженное положительное влияние атома азота на процесс адсорбции, можно предположить, что на атом азота монослоя ППАН водород будет адсорбироваться еще активнее. Для доказательства справедливости этого предположения был смоделирован вариант адсорбции молекулы H_2 на атом азота поверхности ППАН — вариант 5. Положение молекулы относительно монослоя ППАН для данного случая изображено на рис. 2 (молекула ориентирована в направлении 5—5'). Результаты расчетов позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия (см. рис. 3). Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии 0,15 нм, энергия адсорбции составила 6,1 эВ.

В табл. 2 представлены полученные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода

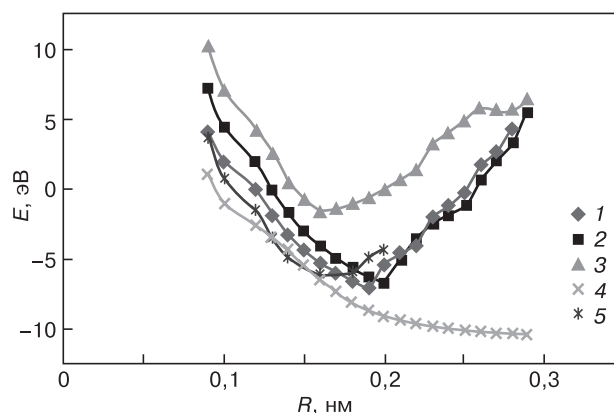


Рис. 3. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на монослое ППАН для различных вариантов ориентации молекулы относительно поверхности:

1 — вариант 1 (направление 1—1'); 2 — вариант 2 (направление 2—2'); 3 — вариант 3 (направление 3—3'); 4 — вариант 4 (направление 4—4'); 5 — вариант 5 (направление 5—5')

Таблица 2

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Варианты	$R_{ад}$, нм	$E_{адс}$, эВ
1	0,19	6,98
2	0,19	6,55
3	0,15	1,49
4	—	—
5	0,15	6,1

на поверхности монослоя ППАН для всех рассмотренных вариантов 1—5 расположения H_2 . Сравнение значений энергий адсорбции установило, что наличие атомов азота обеспечивает высокую эффективность процесса.

Исследование процесса адсорбции молекулярного водорода на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода H_2 на поверхность двухслойного ППАН, слои которого параллельны друг другу и не смещены друг относительно друга (рис. 4). Были смоделированы и рассчитаны пять вариантов параллельной ориентации молекулы водорода над одной из поверхностей двухслойного ПАН, описанные выше.

Все пять вариантов моделировали пошаговым приближением молекулы водорода с шагом 0,01 нм к выбранным местам (центрам) адсорбции на поверхности одного слоя ППАН. Нормированный профиль потенциальной энергии, полученный при моделировании варианта 1 ориентации, изображен на рис. 4. Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии 0,17 нм, энергия адсорбции составила 7,95 эВ.

С помощью расчетов процесса адсорбции для варианта 2 ориентации молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН выявлен факт химической адсорбции на расстоянии 0,13 нм с энергией адсорбции 7,95 эВ. Профиль поверхности потенциальной энергии изображен на рис. 5. Анализ кривой показал, что при приближении к поверхности ППАН молекула H_2 сначала испытывает физическую адсорбцию на расстоянии 0,25 нм от поверхности ($E_{адс} = -8,3$ эВ), а затем, преодолевая небольшой потенциальный барьер высотой 1,6 эВ, попадает во второй минимум на расстоянии 0,13 нм, где и происходит образование химической связи молекулы H_2 с поверхностью ППАН.

Изучение и анализ варианта 3 адсорбции молекулы водорода обнаружили факт химической адсорбции молекулы на расстоянии 0,15 нм от поверхности двухслойного ППАН, энергия адсорбции

составила 9,49 эВ. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулярного водорода представлена на рис. 5.

Для варианта 4 был смоделирован процесс адсорбции молекулы H_2 на центр углеродного гексагона одного слоя двухслойного ППАН. Установлен факт химической адсорбции на расстоянии 0,13 нм с энергией адсорбции 1,67 эВ (профиль потенциальной энергии изображен на рис. 5). Кроме того,

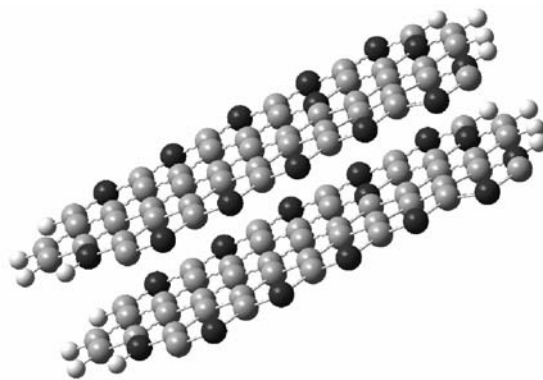


Рис. 4. Модель двухслойного ППАН

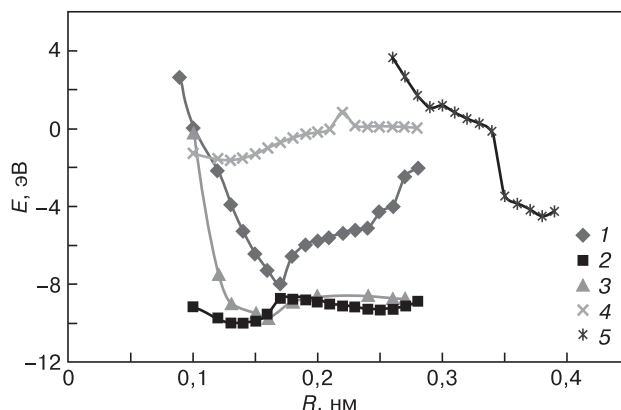


Рис. 5. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на двухслойный ППАН для различных вариантов ориентации молекулы относительно слоя: 1 — вариант 1 (направление 1—1'); 2 — вариант 2 (направление 2—2'); 3 — вариант 3 (направление 3—3'); 4 — вариант 4 (направление 4—4'); 5 — вариант 5 (направление 5—5')

Таблица 3

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы H_2 на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов ориентации H_2 относительно поверхности слоя

Варианты	$R_{ад}$, нм	$E_{адс}$, эВ
1	0,17	7,95
2	0,13	9,03
3	0,15	9,49
4	0,13	1,67
5	0,38	4,48

на кривой наблюдается небольшой энергетический барьер на расстоянии 0,22 нм. Высота этого барьера довольно мала (0,8 эВ), что делает возможным его преодоление классическим путем.

Для варианта 5 ориентации молекулы водорода относительно одного слоя двухслойного ППАН анализ результатов расчета выявил факт физической адсорбции на расстоянии 0,38 нм с энергией 4,48 эВ (см. рис. 5). В табл. 3 представлены основные расчетные характеристики процессов адсорбции для всех рассмотренных вариантов 1—5.

Заключение

Выполнены исследования адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности одно- и двухслойного ППАН для различных вариантов ориентации атома водорода или молекулы H_2 относительно поверхности.

Установлено, что адсорбция атомарного водорода на поверхности монослоя ППАН возможна только для вариантов 1 (над атомом углерода) и 2 (над серединой связи C—C) ориентации атома водорода относительно монослоя ППАН, однако во втором случае адсорбционный комплекс метастабилен. Следовательно, для осуществления процесса адсорбции в этом варианте необходимо наличие дополнительных внешних условий, например дополнительного внешнего давления. Для варианта 1 реализуется устойчивое химическое взаимодействие атома водорода с монослоем ППАН, т. е. реализуется химическая адсорбция атомарного водорода.

Установлено, что атом азота негативно влияет на процесс адсорбции атома водорода, что выражается в уменьшении значения энергии адсорбции по сравнению со случаем, когда атом водорода присоединяется к атому углерода поверхности, не имеющему в ближайшем окружении атомов азота.

Установлено, что для вариантов 1 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, в ближайшем окружении которого имеются четыре атома азота), 2 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности, в ближайшем окружении которого имеются три атома азота), 3 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на середину связи C—N монослоя), 5 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом азота) ориентации молекулы H_2 относительно поверхности однослойного ППАН наблюдается химическая адсорбция. Для варианта 4, когда атом водорода молекулы H_2 ориентирован на центр углеродного гексагона поверхности, адсорбция молекулярного водорода невозможна. Для вариантов 1—4 ориентации молекул H_2 отно-

сительно поверхности двухслойного ППАН реализуется химическая адсорбция, а для варианта 5 — физическая адсорбция (расстояние адсорбции составляет 0,38 нм). Атом азота, входящий в состав гексагона поверхности ППАН, стимулирует процесс адсорбции молекулярного водорода.

Библиографический список

1. Zemcov, L. M. Himicheskie prevrasheniya poliakrilonitrila pod deistviem nekogerentnogo infrakrasnogo izlucheniya / L. M. Zemcov, G. P. Karpacheva // Vysokomolek. soed. Ser. A. — 1994. — Т. 36, N 6. — P. 919.
2. Kozlov, V. V. O himicheskikh prevrasheniyaх poliakrilonitrila pri termicheskoj obrabotke v vakuume i atmosfere ammiaka / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, V. S. Petrov, E. V. Lazovskaya, S. A. Pavlov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2004. — N 4. — P. 45—49.
3. Kozlov, V. V. Osobennosti obrazovaniya sistemy polisorpyazhennyh svyazei poliakrilonitrila v usloviyah vakuuma pri termicheskoj obrabotke / V. V. Kozlov // Vysokomolek. soedineniya. — Seriya A. — 2001. — Т. 43, N 1. — P. 3—26.
4. Kozhitov, L. V. Struktura i fiziko-himicheskie svoystva organicheskogo poluprovodnika na osnove poliakrilonitrila i ego kompozita s nanochasticami medi / L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, G. P. Karpacheva, V. V. Kozlov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2004. — N 4. — P. 7—10.
5. Kozhitov, L. V. Sozdanie dlya nanoelektroniki novyh materialov na osnove uglerodnogo nanokristallicheskogo materiala i metallopolimernyh nanokompozitov / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. V. Krapuhin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2006. — N 4. — P. 4—10.
6. Shul'ga, Yu. M. Izuchenie pirolizovannyh plenok poliakrilonitrila metodami rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii, elektronnoi Ozhe-spektroskopii i spektroskopii poter' energii elektronov / Yu. M. Shul'ga, V. I. Rubcov, O. N. Efimov, G. P. Karpacheva, L. M. Zemcov, V. V. Kozlov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. — 1996. — Т. 38, N 6. — P. 989—992.
7. Sazanov, Yu. N. Thermochemical reactions of polyacrylonitrile with fullerene C_{60} / Yu. N. Sazanov, M. V. Mokeev, A. V. Novoselova, V. L. Ugolkov, G. N. Fedorova, A. V. Gribanov, V. N. Zgonnik // Russ. J. Appl. Chem. — 2003. — V. 76, N 3. — P. 452—456.
8. Setnescu, R. IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile / R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, Z. Osawa // Carbon. — 1999. — V. 37, N 1. — P. 1—6.
9. Kozlov, V. V. Strukturnye prevrasheniya kompozita na osnove poliakrilonitrila i fullerena S_{60} pod vozdeistviem IK-izlucheniya / V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, G. P. Karpacheva // Vysokomol. soed. Ser. A. — 1999. — Т. 41, N 5. — P. 836.
10. Zaporockova, I. V. Protonnaya provodimost' uglerodnih nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primenenie / I. V. Zaporockova, V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, O. A. Davletova, D. G. Muratov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2008. — N 1. — P. 59—65.
11. Zaporockova, I. V. Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ih osnove: stroenie i elektronnye svoystva / I. V. Zaporockova. — Volgograd : Izd-vo VolGU, 2009. — 490 s.
12. Davletova, O. A. Struktura i elektronnye harakteristiki pirolizovannogo poliakrilonitrila: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk / O. A. Davletova. — Volgograd : Volgogradskii gosudarstvennyi universitet, 2010.
13. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — V. 99. — P. 4899—4906.
14. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. — 1977. — V. 46. — P. 89—104.
15. Voityuk, A. A. Primenenie metoda MNDO dlya issledovaniya svoystv i reakcionnoi sposobnosti molekul / A. A. Voityuk // Zhurn. strukturnoi himii. — 1988. — Т. 29, N 1. — P. 138—162.
16. Koch, W. A Chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M. Holthausen. — Weinheim : Wiley-VCH, 2002. — P. 19.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. (Соглашение № 14.В37.21.0080).