

УДК 620.22–022.532

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК–НАГРЕВА

© 2013 г. Л. В. Кожитов¹, Нгуен Хонг Вьет¹, А. В. Костикова¹,
И. В. Запороцкова², В. В. Козлов³

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

² Волгоградский государственный университет,

³ Институт нефтехимического синтеза РАН

Впервые с использованием полуэмпирической квантово–химической расчетной схемы MNDO для структуры углеродного материала (УМ) на основе термообработанного полиакрилонитрила (ПАН) установлено, что увеличение содержания азота от 14 до 18 атомов в монослоях УМ $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$ и водорода от 12 до 22 атомов в монослоях УМ $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$ приводит к уменьшению энергии связи, увеличению разности между максимальными и минимальными значениями длины связи, валентного угла и локального заряда, а также способствует искривлению структуры УМ. Результаты квантово–химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного анализа образцов УМ и нанокompозита $FeNi_3/C$. Рост температуры ИК–нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению концентраций азота и водорода в УМ и нанокompозите $FeNi_3/C$.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, моделирование, структура, нагрев, азот, углерод.

Введение

В последние годы для создания функциональных углеродных нанокристаллических материалов на основе полимеров используют экономически эффективный метод с применением ИК–нагрева. При взаимодействии электромагнитного излучения с полимером в ИК–диапазоне наблюдается синергетический эффект, ускоряющий превращения в полимере на основе принципа самоорганизации [1]. Одним из наиболее распространенных полимеров, обладающих широчайшим спектром физико–химических свойств и разнообразнейшим применением, является полиакрилонитрил (ПАН) [2, 3]. При ИК–нагреве в ПАН происходят химические и структурные превращения, и при

увеличении интенсивности нагрева возникает полисопряженная система. Уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и образуется углеродный материал (УМ) с полупроводниковыми свойствами (рис. 1) [1]. Предполагают, что типы sp^1 –, sp^2 – и sp^3 –гибридизации химических связей атомов углерода, присутствие атомов азота в УМ на основе ПАН и модификация УМ наночастицами металлов должны обуславливать возникновение новых физических и химических свойств, таких как электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства. Такие свойства перспективны для низкотемпературного соединения

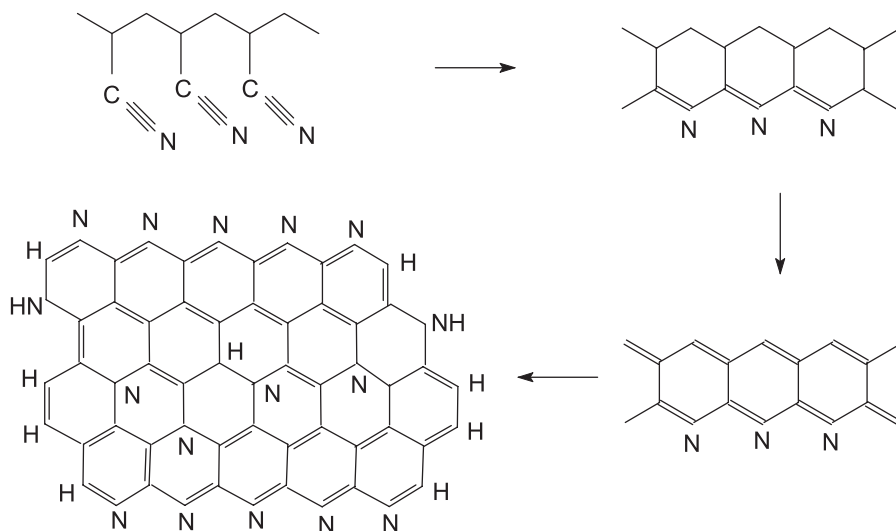


Рис. 1. Структурные химические превращения в ПАН при ИК–нагреве

диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при создании силовых полупроводниковых приборов, для изготовления сенсоров с высокой чувствительностью к рН среды и присутствию CO_2 в газовой атмосфере, быстродействующих оптических переключателей, индикаторов, катализаторов окисления для изготовления топливного элемента, эффективных теплоотводов, систем с плотностью записи и хранения информации (равной 10^{12} бит/см²), холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов ($\sim 10^6$ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (> 100 мА/см²), скользящих электрических контактов в силовых установках электростанций, эффективных электромагнитных экранов, исполнительных устройств (актуаторов) робототехники, изменяющих форму и размеры при подаче напряжения [1—8].

Однако до настоящего времени не существует данных о количественном и качественном влиянии атомов углерода, азота, водорода или металла на стабильность и конфигурацию структуры УМ на основе ПАН. Цель работы — выявление оптимальной пространственной структуры и геометрических параметров монослоя УМ, полученного путем ИК-нагрева ПАН, влияния содержания атомов азота и водорода на структурирование УМ и анализ распределения зарядовой плотности в системе.

Образцы и методы исследования

Моделирование структуры УМ выполняли с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием) [9, 10] в рамках программного пакета GAUSSIAN 03.

Для создания УМ использовали ПАН ($M_n = 1 \times 10^5$), синтезированный по окислительно-восстановительной методике, который подвергали термообработке с помощью ИК-нагрева на установке QHC-R610CP.

Элементный анализ образцов проводили с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии на спектрометре AAS-30 и хроматографе Carlo Erba соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для контролируемого синтеза УМ с перспективными физико-химическими свойствами представляет интерес моделирование структуры УМ термообработанного ПАН и исследование влияния на структуру УМ содержания атомов азота и водорода (см. рис. 1) [11, 12]. Рассмотрены четыре возможных варианта структур монослоев УМ: $\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$, содержащих различное количество атомов азота и водорода и состав-

ленных согласно значениям ковалентности атомов, присутствующих в этих структурах (рис. 2).

С использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO были рассчитаны энергии связи в структурах этих четырех вариантов по формулам

$$E_{\text{св}} = E_{\text{обр}}/N_{\text{общ}};$$

$$E_{\text{обр}} = E_{\text{полн}} - N_{\text{C}}E_{\text{C}} - N_{\text{N}}E_{\text{N}} - N_{\text{H}}E_{\text{H}},$$

где $E_{\text{св}}$ — энергия связи; $E_{\text{обр}}$ — энергия образования структуры; $N_{\text{общ}}$ — общее количество атомов в структуре; $E_{\text{полн}}$ — полная энергия структуры; N_{C} , N_{N} , N_{H} — количество атомов углерода, азота и водорода соответственно; E_{C} , E_{N} , E_{H} — энергия атома углерода, азота и водорода соответственно.

В результате MNDO-расчетов, выполненных с полной оптимизацией параметров систем рассмотренных четырех вариантов, определены значения длин связи l , валентных углов θ , локальных зарядов q и энергии связи $E_{\text{св}}$. Для оценки отклонения структуры от плоского варианта, составленного только из атомов углерода, и определения кривизны структуры УМ (таблица) вычислена разность между максимальными и минимальными значениями длины связи Δl , валентного угла $\Delta\theta$ и локального заряда Δq для структур $\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$.

Установлено, что повышение содержания азота от 14 до 18 атомов (см. рис. 2, а, б, г, д, е, з) и содержания водорода от 12 до 22 атомов (см. рис. 2, б, в, е, ж) в структуре УМ приводит к увеличению изменения разности длин связи, валентных углов и локальных зарядов, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры УМ и уменьшению энергии связи (см. рис. 2 и таблицу). Возникновение локальных зарядов в системе способствует повышению химической активности УМ, увеличению адсорбционной способности и предполагает возможность появления особых сенсорных свойств. Квантово-химические расчеты показали (см. таблицу), что увеличение содержания в УМ азота от 14 до 18 атомов и водорода от 12 до 22 атомов приводит к уменьшению энергии связи структуры:

- от 7,40 до 6,88 эВ (для азота);
- от 7,12 до 6,25 эВ (для водорода).

Зависимость разности длин связи, валентных углов и локальных зарядов и энергии связи структуры углеродного материала от химического состава

Структура	Δl , нм	$\Delta\theta$, угл. град.	Δq , отн. ед.	$E_{\text{обр}}$, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ
$\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$	0,0176	12,0	0,487	517,95	7,40
$\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$	0,0234	15,0	0,607	512,54	7,12
$\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$	0,0230	17,0	0,547	512,21	6,25
$\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$	0,0238	20,8	0,613	508,91	6,88

Углеродный материал

Структура

до оптимизации

после оптимизации

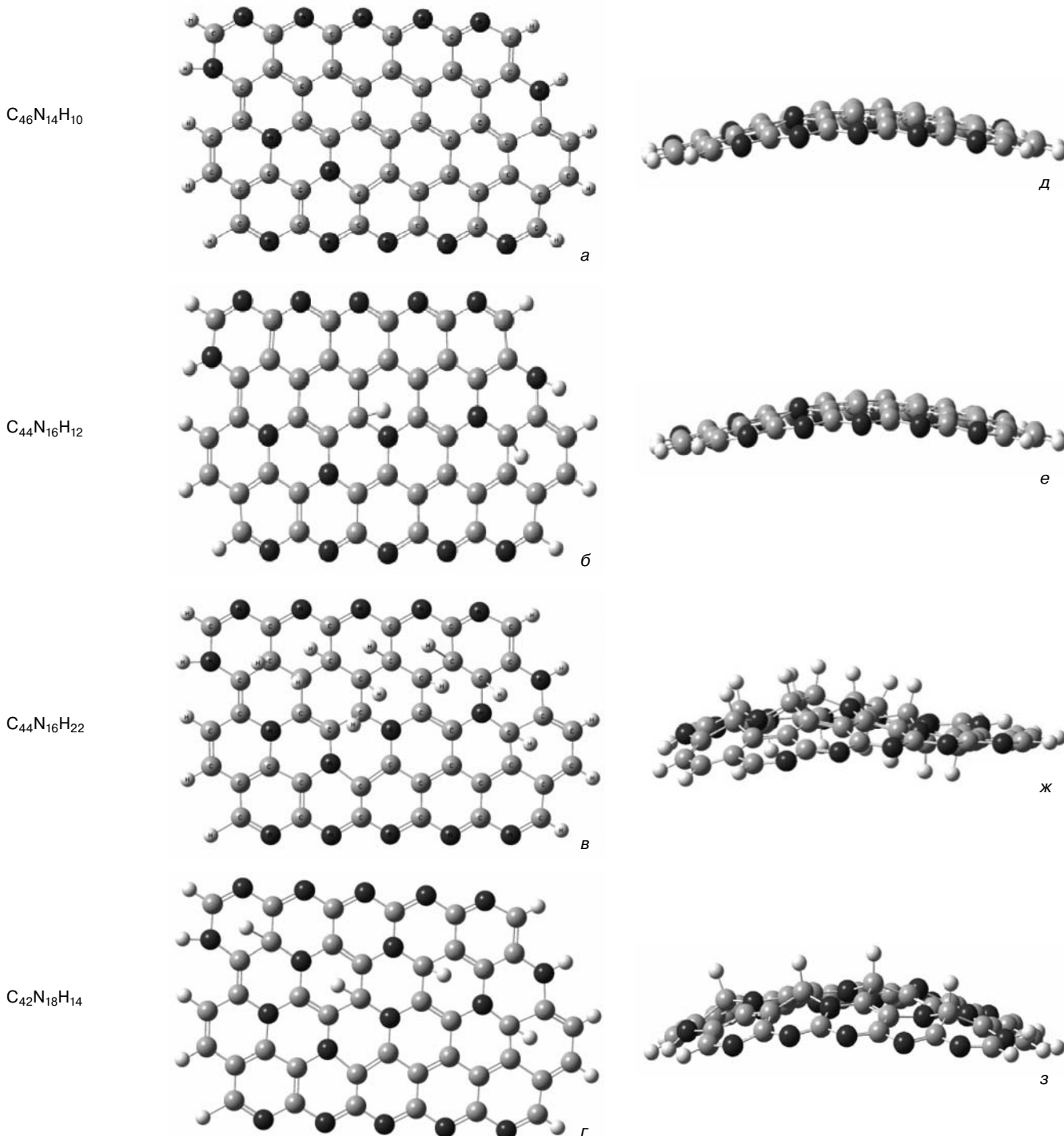


Рис. 2. Структуры УМ до (а–г) и после (д–з) оптимизации с использованием квантово–химической полуэмпирической схемы MNDO:

а, д — вариант 1; б, е — 2; в, ж — 3; г, з — 3; ● — атом С; ● — атом N; ● — атом Н

Результаты квантово–химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного анализа образцов УМ и нанокompозита FeNi₃/C (рис. 3). Рост температуры ИК–нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению концентраций атомов азота C_N и водорода C_H в нанокompозите FeNi₃/C и УМ:

– для атомов водорода от 6 до 0,5 % (масс.) в нанокompозите FeNi₃/C и от 6 до 1 % (масс.) в УМ (см. рис. 3, кривые 1 и 2);

– для атомов азота от 27 до 10 % (масс.) в нанокompозите FeNi₃/C и от 27 до 18 % (масс.) в УМ (см. рис. 3, кривые 3 и 4).

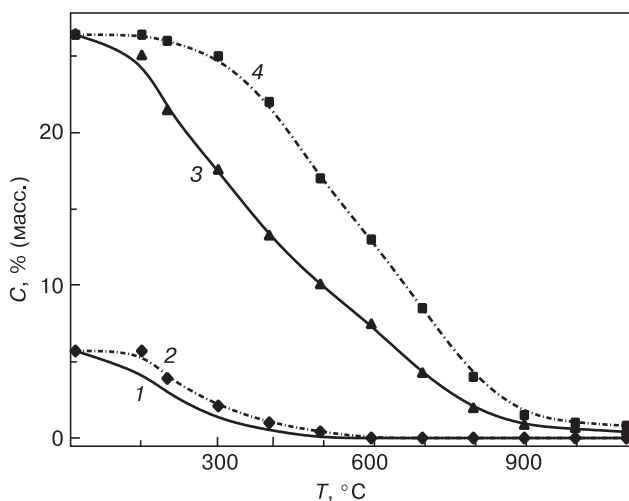


Рис. 3. Зависимости концентрации водорода (1, 2) и азота (3, 4) от температуры ИК-нагрева в нанокompозите FeNi₃/C (1, 3) и УМ (2, 4)

Уменьшение C_N и C_H в нанокompозите FeNi₃/C происходит быстрее по сравнению с УМ. Введение атомов железа и никеля в ПАН приводит к снижению температуры фазовых превращений до 140 °C [3]. Это может быть связано как с каталитическим действием металлов, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, что существенным образом меняет характер химических превращений в ПАН при ИК-нагреве [1].

Заключение

Впервые с помощью квантово-химического моделирования с использованием адаптированной квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO структуры УМ на основе термообработанного ПАН установлено, что увеличение содержания атомов азота в УМ от 14 до 18 атомов приводит к уменьшению $E_{св}$ структуры и увеличению Δl , $\Delta \theta$ и Δq , а также способствует искривлению структуры УМ. Увеличение содержания атомов водорода в УМ от 12 до 22 атомов приводит к изменению $E_{св}$, Δl , $\Delta \theta$ и Δq .

Результаты квантово-химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного

анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии образцов УМ и нанокompозита FeNi₃/C. Рост температуры ИК-нагрева от 30 до 500 °C способствует снижению концентрации атомов азота и водорода в УМ и нанокompозите FeNi₃/C.

Библиографический список

1. Kozhitov, L. V. Tehnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki / L. V. Kozhitov, V. G. Kosushkin, V. V. Krapuhin, Yu. N. Parhomenko. – M.: MISiS, 2007. – 544 p.
2. Tehnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki / L. V. Kozhitov, S. G. Emel'yanov, V. G. Kosushkin, S. S. Strel'chenko, Yu. N. Parhomenko, V. V. Kozlov. – Kursk: Yugo-Zap. gos. un-t, 2012. – 862 p.
3. Kozhitov, L. V. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating / L. V. Kozhitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. F. Bulatov // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2012. – N 7. – P. 419–422.
4. Sun, S. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles / S. Sun, H. Zeng, J. Am // Chem. Soc. – 2002. – N 124. – P. 124–128.
5. Kozhitov, L. V. Novye metallouglerodnye nanokompозиты i uglerodnyi nanokristallicheskiy material s perspektivnymi svoystvami dlya razvitiya elektroniki / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, A. V. Kostikova // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2012. – N 3. – S. 60–68.
6. Kozlov, V. V. Protonnaya provodimost' uglerodnykh nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primeneniye / V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, I. V. Zaporockova, O. A. Davletova, D. G. Muratov // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2008. – N 1. – С. 59–64.
7. Bac, L. N. Synthesis and characteristic of FeNi₃ intermetallic compound obtained by electrical explosion of wire / L. N. Bac, Y. S. Kwon, J. S. Kim // Mater. Res. Bull. – 2009. – V. 45. – P. 352–354.
8. Xuegang, Lu. Synthesis and characterization of magnetic FeNi₃ particles obtained by hydrazine reduction in aqueous solution / Xuegang Lu, Gongying Liang, Yumei Zhang // Mater. Sci. and Eng. B. – 2007. – V. 139. – P. 124–127.
9. 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.
10. 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.
11. Kozlov, V. V. Strukturnye prevrasheniya kompozita na osnove poliakrilonitrila i fullerena S₆₀ pod vozdeistviem IK-izlucheniya / V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, G. P. Karpacheva // Vysokomolek. soedineniya. – 1999. – T. 41, N 5. – P. 836.
12. Kozlov, V. V. O himicheskikh prevrasheniyah poliakrilonitrila pri termicheskoi obrabotke v vakuume i atmosfere ammiaka / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, V. S. Petrov, E. V. Lazovskaya, S. A. Pavlov // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2004. – N 4. – P. 45–49.