

УДК 538.9

DOI: 10.17223/00213411/63/11/68

И.В. ЗАПОРОЦКОВА¹, О.А. КАКОРИНА¹, Л.В. КОЖИТОВ², Н.П. БОРОЗНИНА¹,
А.В. ПОПКОВА³, С.В. БОРОЗНИН¹, Е.Ю. КОРОВИН⁴

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ Fe–Ni–Co *

Представлены результаты моделирования и квантовохимических исследований металлополимерных композитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с включениями металлических наночастиц тройного соединения Fe–Ni–Co. Рассмотрена модель однослойного ППАН, в кластере которого восемь атомов основного вещества полимера заменены тремя атомами железа, никеля и кобальта. Определены особенности геометрической структуры и электронно-энергетического строения нанокompозита. Установлено, что введение металлической наносистемы приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны металлокомпозита за счет появления уровней замещающих металлических атомов в валентной зоне (никель, кобальт) или на границе зоны проводимости (железо), что приводит к изменению проводящих свойств полученного нанокompозита. На основе анализа зарядового перераспределения в системе установлено, что появляющиеся носители заряда могут участвовать в направленном движении свободных зарядов в металлополимерном композите при наложении электрического поля, что приводит к изменению и магнитных характеристик нанокompозита.

Ключевые слова: нанокompозиты, полимеры, металлические включения, электронно-энергетические свойства, квантово-химические исследования.

Введение

Технологии получения и исследование наноразмерных магнитных материалов в настоящее время относятся к одному из наиболее активно развиваемых направлений современной науки. Оно привлекает все большее внимание ученых из различных областей: химии, физики, биологии, медицины и т.д. За последние 10–15 лет за счет реализации многочисленных экспериментов и подходов стал возможным синтез наночастиц с контролируемыми размерами, формой и структурой для широкого спектра химического состава частиц в различных сферах применения [1–3]. Наноразмерность таких частиц обеспечивает появление у магнитных материалов необычных физических и химических свойств, которые могут также существенно изменить свойства и макрообъектов, если в их структуру «встроить» наночастицы. Именно в магнитных свойствах отчетливо проявляются различия между объемным материалом и наноматериалом. Так, например, намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри или Нееля, т.е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов наночастиц и соответствующих макроскопических фаз, достигают сотен градусов [4]. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств – высокие значения обменного взаимодействия, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [5]. Среди магнитных материалов, нашедших широкое технологическое применение, следует отметить ферромагнетики. Наночастицы сплавов металлов группы железа являются предметом интенсивных исследований, вследствие их способности эффективно поглощать электромагнитные волны [6–8].

Для большинства методов синтеза наночастиц металлов характерны две проблемы – защита частиц от агломерации и защита от окисления. Одним из методов защиты является синтез композиционных материалов с включениями различных наночастиц. Нанокompозиты – это материалы, состоящие из двух и более различных фаз, одна из которых включает другую, имеется фаза, размеры которой менее 100 нм, при этом между фазами присутствует граница раздела. В композитах наночастицы встроены в матрицу, как правило, полимерную, которая и обеспечивает их защиту от агломерации и окисления, при этом матрица позиционирует наночастицы, что приводит к их ми-

* Работа подготовлена в рамках выполнения гранта РФФИ № 8-42-343009 p_мол_a «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок» и госзадания Министерства науки и высших учебных заведений НИТУ «МИСиС» 11.8411.2017/8.9, тема 350.30.22, РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005p_a, а также гранта Президента РФ МК-2483.2019.3.

нимальному взаимодействию между собой [9]. Поэтому в научной литературе уделяется значительное внимание разработке методов создания металлополимерных наноккомпозитов. Свойства таких материалов могут разительно отличаться от свойств их компонентов. Введение наноразмерных металлов или их соединений обуславливает изменения на границе раздела фаз и влияние наночастиц на формирование структуры и молекулярных связей в полимерах.

Одним из подходов к созданию наноккомпозитов, включающих наночастицы различных металлов и сплавов, является подход, основанный на физических воздействиях на органические и металлоорганические прекурсоры, представляющие собой молекулярные комплексы, состоящие из органической матрицы-полимера и различных солей металлов. Такие воздействия могут включать термообработку, ионную имплантацию, обработку высокоэнергетическими электронными пучками, обработку высокоинтенсивным УФ- и ИК-излучением и т.п. [10, 11]. Одним из наиболее перспективных является направление, связанное с использованием ИК-нагрева, вызывающего химические превращения в полимерах. Это выражается в интенсификации процессов вследствие резонансного воздействия поглощаемой энергии на связи атомов в молекулах, частоты колебаний которых совпадают или кратны частоте падающего излучения. Для многих полимеров увеличение реакционной способности колебательно-возбужденных молекул можно объяснить уменьшением энергии активации реакции разрыва связей C–H.

В настоящее время проводятся интенсивные научные исследования, направленные на разработку и получение наноккомпозитов с включениями различных металлов, как одиночных, так и входящих в состав бинарных и тройных наносистем. Интенсивно исследуются металлокомпозиты на основе органических полупроводников. Большое внимание уделяется изучению процесса пиролиза полиакрилонитрила, в результате которого получается углеродный материал, обладающий перспективными физическими, химическими и механическими свойствами, – так называемый пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН). Композиционные материалы на основе ППАН, включающие наночастицы ферромагнитных сплавов 3d-металлов (Fe, Co, Ni), представляют интерес с точки зрения использования в качестве гетерогенных катализаторов нефтехимических процессов, компонентов дисперсных радиопоглощающих сред, в высокочастотных устройствах и биомедицине [12–15].

Помимо разработки технологий синтеза и экспериментального исследования характеристик металлополимерных наноккомпозитов большое внимание уделяется теоретическому изучению особенностей структуры и электронно-энергетического строения и свойств композиционных материалов на основе пиролизованных полимеров с привлечением современных квантово-химических расчетных схем и моделей. Это позволяет проводить анализ особенностей геометрического упорядочения вещества, расположения металлических наночастиц в полимере-матрице, определить наиболее вероятные и устойчивые пространственные конфигурации элементов композита и дает возможность объяснить особенности свойств металлополимерных наноккомпозитов. Детальная информация об электронно-энергетическом строении и, соответственно, основных свойствах (электрофизических, магнитных, оптических), полученная в результате выполнения теоретических исследований, обеспечивает возможность решения вопросов дальнейшего применения подобных наноматериалов. Таким образом, на основе результатов моделирования появляется возможность модификации условий эксперимента путем введения различного рода добавок, позволяющих изменить свойства создаваемых наноккомпозитов.

К настоящему времени выполнены теоретические и экспериментальные исследования металлополимерных композитов на основе ППАН с включениями одиночных атомов железа, кобальта и никеля [16] и парных соединений этих металлов [17]. Представленная работа посвящена теоретическому изучению металлоуглеродных наноккомпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила, включающих наночастицы тройного соединения Fe–Ni–Co. Для расчетов применена неэмпирическая теория функционала плотности DFT [18].

Основные принципы метода расчета DFT

Согласно теории функционала плотности, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности без знания волновых функций. Система описывается электронной плотностью $\rho(r)$

$$\rho(r) = \int \dots \int |\Phi_e|^2 d\sigma_1 d\sigma_1 \dots d\sigma_N,$$

где Φ_e – многоэлектронная волновая функция системы; σ_i – совокупность спиновых и пространственных координат электронов; N – число электронов. Таким образом, $\rho(r)$ есть функция только трех пространственных координат r точки, в которой $\rho(r)$ дает вероятность обнаружения какого-либо из электронов молекулы [18].

Если любое свойство основного состояния молекулы может быть выражено через ρ , то электронная энергия в DFT есть

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{en}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho].$$

Здесь $T[\rho]$ – кинетическая энергия; $V_{\text{en}}[\rho]$ – потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий; $V_{\text{ee}}[\rho]$ – энергия межэлектронных взаимодействий, которую можно записать в виде

$$V_{\text{ee}}[\rho] = V_{\text{Coul}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho],$$

где $V_{\text{Coul}}[\rho]$ – энергия кулоновского взаимодействия электронов; $V_{\text{xc}}[\rho]$ – обменно-корреляционная энергия.

Функционалы $T[\rho]$, $V_{\text{en}}[\rho]$ и $V_{\text{Coul}}[\rho]$ могут быть найдены точно [18]. Для обменно-корреляционного потенциала $V_{\text{xc}}[\rho]$ точное представление неизвестно и существует большое число моделей для его описания. Считается, что DFT используется с различными функционалами. Среди них наиболее известен B3LYP – гибридный функционал, включающий три компонента обменного функционала (точный хартри-фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера), а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли – Янга – Парра (LYP) и Воско – Вилка – Нусара (VWN). Особенностью этого подхода является то, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами, подобранными на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход приобретает черты полуэмпирического метода. Несмотря на это, оказывается, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в случае методологически «чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям. Включение же хартри-фоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Поэтому в представленном теоретическом исследовании был использован функционал B3LYP в рамках теории функционала плотности.

Электронно-энергетическое строение металлокомпозита на основе ППАН с металлическими включениями тройного соединения Fe–Ni–Co

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН была рассмотрена модель монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, в котором присутствовали атомы металла. Для выполнения расчетов нанокомпозита использовали молекулярный кластер ППАН, содержащий, помимо атомов углерода, 6.7 % водорода и 8.71 % азота. Атомы металла встраивались в плоскость монослоя ППАН, замещающая при этом восемь атомов полимера.

Положение внедренных металлических атомов выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Атомы металлов располагались в середине образовавшейся вакансии на расстоянии 2.4 Å друг относительно друга. Модель кластера монослоя ППАН с атомами железа, никеля и кобальта приведена на рис. 1.

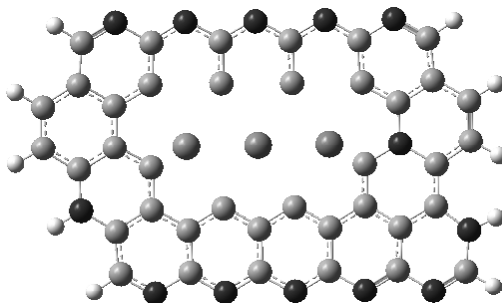


Рис. 1. Модель кластера монослоя ППАН с атомами железа, никеля и кобальта

В результате выполненных расчетов металлополимерной наносистемы была получена оптимальная пространственная конфигурация кластера наноккомпозита (рис. 2). Обнаружено, что монослой ППАН с внедренной тройной системой Fe–Ni–Co теряет свою планарность (рис. 2, *а*), плоскость монослоя искривляется. Анализ особенностей геометрического строения наноккомпозита установил, что расстояние между атомами железа и кобальта оказалось равным 5.21 Å, атомами никеля и железа – 2.54 Å, атомами никеля и кобальта – 2.8 Å (рис. 2, *б*). Были образованы новые гексагональные связи между металлическими и соседними с ними атомами углерода. Данные о значениях длин связи атомов в наноккомпозите и валентных углов между атомами металлов и атомами монослоя ППАН приведены в табл. 1.

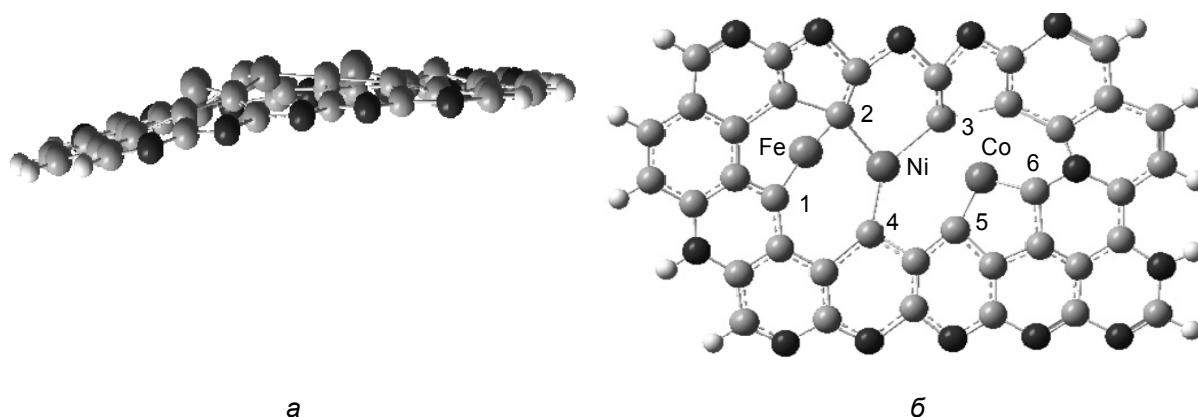


Рис. 2. Кластер металлокомпозита на основе ППАН с внедренными атомами Fe–Ni–Co: *а* – вид сбоку; *б* – вид сверху; цифрами указаны атомы углерода монослоя, ближайшие к атомам металлов

Таблица 1
Длины связи в монослое ППАН с введенными металлическими атомами Fe, Ni, Co

Связь между атомами углерода C(<i>n</i>) и металла (Fe, Ni, Co)	Межатомное расстояние, Å	Валентные углы между атомами углерода – металла – углерода C(<i>n</i>)–Me–C(<i>n</i>)	Величина угла, град
C(1)–Fe	1.79	C(1)–Fe–C(2)	138
C(2)–Fe	1.64	C(2)–Ni–C(3)	80
C(2)–Ni	1.8	C(2)–Ni–C(4)	130
C(3)–Ni	2.1	C(5)–Co–C(6)	95
C(4)–Ni	2		
C(5)–Co	1.74		
C(6)–Co	1.67		

Примечание. C(*n*) – атомы углерода монослоя, соседствующие с атомами металлов тройного соединения, где цифрой *n* обозначены атомы, изображенные на рис. 2, *б*.

Выполненные теоретические расчеты позволили рассчитать энергию связи наноккомпозита. Она оказалась равной 4.77 эВ. Полученное значение сравнимо со значением энергии связи ППАН без введенных металлических атомов (5.39 эВ), что доказывает стабильность и устойчивость металлополимерного композита на основе пиролизованного полиакрилонитрила и тройной металлической наносистемы Fe–Ni–Co.

В результате выполненных расчетов было определено электронно-энергетическое строение наноккомпозита, анализ которого позволил определить ширину запрещенной зоны и особенности распределения вкладов атомных орбиталей. Установлено, что введение атомов металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной ΔE_g чистого ППАН (табл. 2). Это обусловлено появлением примесных уровней атомов металлов. То есть металлические атомы в монослое ППАН приводят к изменению проводимости наноккомпозита в сторону его металлизации. Анализ электронно-энергетического строения композита показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны (рис. 3), которые условно

могут быть названы валентной зоной и зоной проводимости, по аналогии с зонным строением кристаллических твердых тел. Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят $2s$ - и $2p$ -атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота ППАН. Дно зоны проводимости (или нижней вакантной молекулярной орбитали) составлено из АО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие $2p$ -АО атомов С.

Таблица 2

Энергии связи и ширина запрещенной зоны: 1 – чистого монослоя ППАН,
2 – монослоя металлополимерного нанокompозита ППАН с Fe–Ni–Co

№	$E_{\text{св}}$, эВ	ΔE_g , эВ
1	5.39	5.60
2	4.77	3.88

Для ППАН с внедренными атомами металла, наряду с вкладами атомов С и N, обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят $2s$ - и $2p$ -АО атомов железа, никеля и кобальта, причем уровни железа располагаются на границе зоны проводимости (дают вклад в дно зоны проводимости), уровни никеля и кобальта располагаются в валентной зоне. Это приводит к поднятию потолка валентной зоны (или верхней заполненной атомной орбитали) и понижению дна зоны проводимости по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны, определяемой в нашем случае как разность между энергиями верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей.

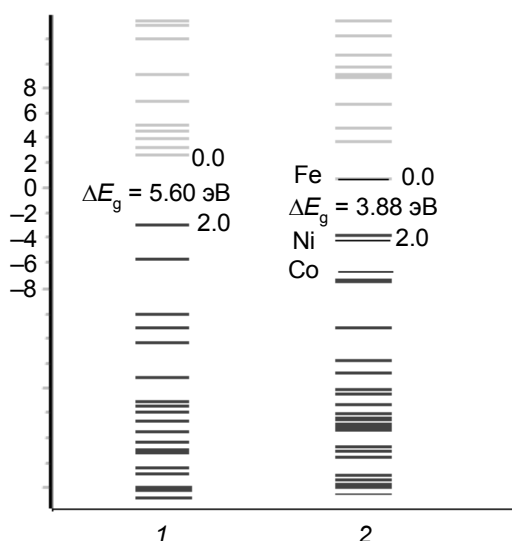


Рис. 3. Одноэлектронные энергетические спектры металлокомпозита на основе ППАН с введенной тройной системой Fe–Ni–Co: 1 – спектр монослоя чистого ППАН, 2 – спектр системы «ППАН + Fe–Ni–Co»; цифрами 2.0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, цифрой 0.0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости; черным цветом выделены уровни, соответствующие атомам металлов

Зарядовое распределение в монослое ППАН с внедренными атомами металлов представлено на рис. 4. Его анализ установил, что на атомах металла сосредоточены следующие заряды: $q_{\text{Fe}} = +0.611$, $q_{\text{Ni}} = -0.153$, $q_{\text{Co}} = +0.374$. Ближайшие атомы углерода монослоя ППАН приобретают соответственно положительные или отрицательные заряды в зависимости от положительного или отрицательного заряда, сосредоточенного в атоме металла. Полученное распределение зарядов находится в согласии с представлениями о взаимосвязи между металлами и системой сопряженных связей в ППАН, которые образуют комплексы, вызывающие смещение электронных облаков металла на двойные связи $\text{C}=\text{C}$ полимерной матрицы с поляризацией области материала, со-

Заключение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hui Lu A., Salabas E. L., and Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – P. 1222–1244.
2. Kulikova M.V., Ivantsov M.I., and Khadzhiiev S.N. // *Pet. Chem.* – 2018. – V. 58. – No. 8. – P. 666–670.
3. Izydorzak-Wozniak M. and Leonowicz M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – V. 14. – P. 2258–2267.
4. Zhang K., Ampomsah O., Arslan M., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 07B525.
5. Srajer G., Lewis L.H., Bader S.D., et al. // *JMMM.* – 2006. – V. 307. – P. 1–31.
6. Ruxin C., Chunxia W.Y., and Ni B.Y. // *J. Environ. Sci.* – 2011. – V. 23. – P. 74–77.
7. Covaliu C.L., Jitaru I., Paraschiv G., et al. // *Powder Technol.* – 2013. – V. 237. – P. 415–426.
8. Wang B., Zhang J., Wang T., et al. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 567. – P. 21–25.
9. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., et al. // *Nano Rev.* – 2010. – V. 1. – P. 5214.
10. Dumitrache F., Morjan I., Fleaca C., et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 5265–5269.
11. Yu F., Wang J.N., Sheng Z.M., and Su L.F. // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – P. 3002–3039.
12. Шешко Т.Ф., Серов Ю.М. // *Журн. физич. химии.* – 2011. – Т. 85. – № 1. – С. 57–60.
13. Zhou J., He J., Fao W., et al. // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – P. 8211–8214.
14. Hasegawa D., Yang H., Ogawa T., and Takahashi M. // *JMMM.* – 2009. – V. 321. – P. 746.
15. Kline T.L., Xu Y.-H., Jing Y., and Wang J.-P. // *JMMM.* – 2009. – V. 321. – P. 1525–1528.

16. Zaporotskova I.V., Anikeev N.A., Kojitov L.V., et al. // J. Nano- and Electron. Phys. – 2014. – V. 6. – No. 3. – P. 03035-1–03035-3.
17. Zaporotskova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., et al. // Mod. Electron. Mater. – 2015. – V. 1. – No. 2. – P. 43–48.
18. Koch W. and Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. – P. 306.

Поступила в редакцию 19.12.2019.

¹ Институт приоритетных технологий

Волгоградского государственного университета, г. Волгоград, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

г. Москва, Россия

³ ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск, Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

Запороцкова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н., профессор ИПТ ВолГУ, e-mail: irinazaporotskova@gmail.com;

Какорина Олеся Александровна, к.ф.-м.н., доцент ИПТ ВолГУ, e-mail: olessya.08@mail.ru;

Кожитов Лев Васильевич, д.т.н., профессор, гл. науч. сотр. НИТУ «МИСиС», e-mail: kozitov@misis.ru;

Борознина Наталья Павловна, к.ф.-м.н., доцент ИПТ ВолГУ, e-mail: n.z.1103@mail.ru;

Попкова Алена Васильевна, к.т.н., ст. науч. сотр. НИИ НПО «Луч», e-mail: popkova-alena@rambler.ru;

Борознин Сергей Владимирович, к.ф.-м.н., доцент ИПТ ВолГУ, e-mail: sboroznin@mail.ru;

Коровин Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент НИ ТГУ, e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru.