

SCIENTIFIC METHODS AND TECHNOLOGIES

UDC 544.022.4

Kakorin I.A. Interaction of a metal composite based on pyrolyzed polyacrylonitrile with boron atoms

Взаимодействие металлокомпозиата на основе пиролизованного полиакрилонитрила с атомами бора

Kakorin Igor Alexandrovich,

Master's Degree, Volgograd State University, Volgograd, Russia

Какорин Игорь Александрович,

магистр, Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

Abstract. This paper investigates the creation of amorphous metals, known as metallic glasses, based on pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN) with the addition of cobalt and boron. Amorphous metals are characterized by the absence of an ordered crystal structure, which gives them unique physical and mechanical properties. However, their instability during heating requires the use of amorphous additives such as boron, which improves the toughness and strength of the composite, as well as contributes to the formation of a more homogeneous matrix. In the course of the study, calculations were performed using the DFT method, showing the possibility of introducing a cobalt atom into the PPAN structure and its interaction with boron atoms. The results demonstrate that boron significantly improves the performance characteristics of metal composites, increasing their heat resistance and strength. The work highlights the importance of amorphizing additives in the development of new materials with specified properties, which opens up prospects for their use in various industries, including the aerospace and automotive industries.

Keywords: amorphous metals, metallic glasses, metal composites, pyrolyzed polyacrylonitrile, cobalt, boron, amorphizing additives, mechanical properties, heat resistance, materials, materials with specified properties.

Аннотация. В данной работе исследуется создание аморфных металлов, известных как металлические стекла, на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с добавлением кобальта и бора. Аморфные металлы отличаются отсутствием упорядоченной кристаллической структуры, что придаёт им уникальные физические и механические свойства. Однако их нестабильность при нагревании требует использования аморфизирующих добавок, таких как бор, который улучшает ударную вязкость и прочность композита, а также способствует образованию более однородной матрицы. В ходе исследования были проведены расчёты методом DFT, показывающие возможность внедрения атома кобальта в структуру ППАН и его взаимодействие с атомами бора. Результаты демонстрируют, что бор значительно улучшает эксплуатационные характеристики металлокомпозиатов, увеличивая их термостойкость и прочность. Работа подчеркивает важность аморфизирующих добавок в разработке новых материалов с заданными свойствами, что открывает перспективы для их применения в различных отраслях, включая аэрокосмическую и автомобильную промышленность.

Ключевые слова: аморфные металлы, металлические стекла, металлокомпозиаты, пиролизованный полиакрилонитрил, кобальт, бор, аморфизирующие добавки, механические свойства, термостойкость, материалы, материалы с заданными свойствами.

Рецензент: Торопцев Василий Владимирович - кандидат технических наук, доцент.
ФГБОУ ВО «РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева»

Создание аморфных металлов, также известных как металлические стекла, представляет собой интересную область материаловедения. Аморфные металлы отличаются от кристаллических металлов отсутствием упорядоченной кристаллической структуры, что придаёт им уникальные физические и механические свойства. Аморфное состояние чистых металлов нестабильно, поэтому в состав композитов включают определенные неметаллические элементы - аморфизирующие добавки, такие как кремний, бор, углерод и фосфор [1]. Эти дополнительные элементы повышают ударную вязкость и прочность композита, что делает его более устойчивым к механическим повреждениям, при этом уменьшается хрупкость материала, они способствуют лучшему сцеплению между полимерной матрицей и металлическими наполнителями, что в свою очередь улучшает общую прочность композита [2-3]. В работе исследуется металлокомпозит – пиролизованный полиакрилонитрил/кобальт [4-10] и аморфизирующий элемент - бор. Бор может образовывать аморфные структуры, что позволяет улучшать механические свойства композитов, он способствует образованию более однородной матрицы, что снижает вероятность образования трещин и дефектов, также он обладает высокой термостойкостью, что делает металлополимерные композиты более устойчивыми к высоким температурам. Бор может повышать прочность композитов за счет улучшения адгезии между полимерной матрицей и металлическими наполнителями, а также за счет формирования прочных боридов при взаимодействии с металлами.

Таким образом, бор как аморфизирующий элемент может значительно улучшить эксплуатационные характеристики металлокомпозитов на основе полимеров, что делает его ценным компонентом в разработке новых материалов.

Построение металлокомпозита на основе ППАН с атомом кобальта

Для встраивания атома кобальта рассматривалась структура монослоя ППАН с вакансионным дефектом [2-4], внедряющийся атом располагался над дефектом на расстоянии 2,8 Å. (рис.1).

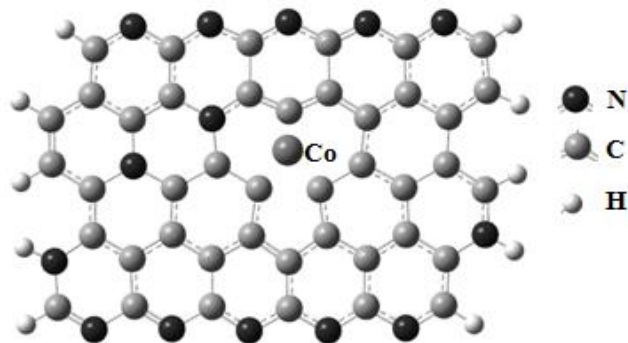


Рис.1 Атома кобальта над монослоем полимера.

Проведенные квантово – химические расчеты методом DFT позволили установить возможность образования комплекса «ППАН+атом кобальта» (рис. 2). Были определены геометрические характеристики и электронно-энергетические свойства полученных комплексов (табл. 1). На рисунке 3 представлены одноэлектронные энергетические спектры и плотность состояния.

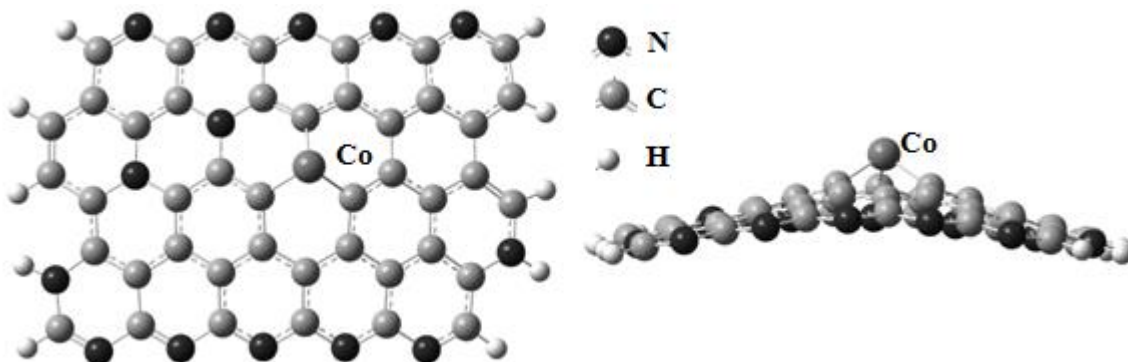


Рис.2. Геометрическа структура металлополимера «ППАН+ атом кобальта».

Поиск минимального значения полной энергии взаимодействующего слоя полимера и атома кобальта для определенного расстояния позволил определить следующее: атом кобальта в каждой точке при приближении к слою находился на прямой проходящей через цент дефекта и перпендикулярной поверхности полимера. При этом было обнаружено, что атомы около дефекта полимера и соседние атомы незначительно опускаются, но после того как расстояние между атомом кобальта и слоем ППАН становится меньше 1.8 \AA , эти атомы возвращаются в исходное положения и начинают смещаться в сторону атома кобальта, что приводит к нарушению планарности полимера.

Таблица 1

Характеристики «ППАН+ атом кобальта».

| Композит | Энергия связи, эВ | Ширина запрещенной зоны, эВ | Заряды на атоме металла | Средняя длина связи C-Co, \AA |
|-----------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|--|
| «ППАН+Co» | -7,46 | 1,0 | 0,779 | 1,75 |

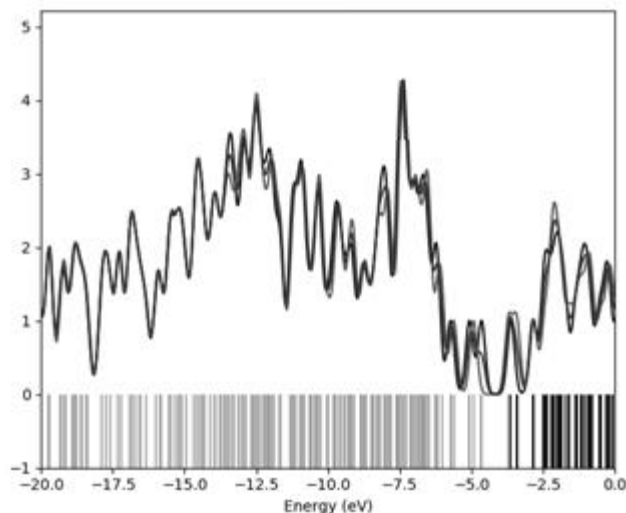


Рис.3. Одноэлектронные спектры и плотность состояния «ППАН+атом кобальта».

Взаимодействие металлокомпозита с аморфизирующим элементом бором моделировалось следующим образом: над поверхностью слоя на расстоянии 3 Å от атома металла располагался атом бора. Рассматривались три структуры: 1) с одним атомом бора; 2) с двумя атомами бора; 3) с тремя атомами бора. Первоначальная ориентация атомов бора относительно металлокомпозита представлена на рисунке 4

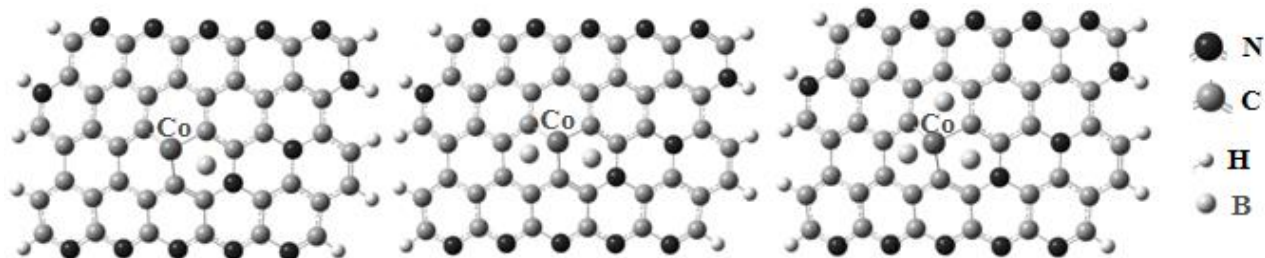


Рис. 4 Расположение атомов бора над поверхностью полимерного металлокомпозита на основе ППАН.

Оптимизация структуры позволила определить расположение атомов бора относительно поверхности металлополимерного композита. Рассмотрим структуру металлокомпозитов с аморфизирующим элементом бором более подробно: 1) Взаимодействие с одним атомом бора: при приближении атома бора к металлокомпозиту он смещается к атому металла и адсорбируется на нем. При этом длина связи Co-B равна 1,73 Å; 2) Взаимодействие с двумя атомами бора: атомы бора приближаясь к металлокомпозиту «ППАН+Co» образуют химическую связь с

кобальтом, при этом один атом бора также образует связь с атомом углерода полимера. Атом металла движется навстречу атомам бора, что приводит к удлинению длины связи с атомами углерода и наблюдается разрыв одной связи; 3) Взаимодействие с тремя атомами бора: атом кобальта образует связь с тремя атомами бора.

Все описанные структуры представлены на рисунке 5.

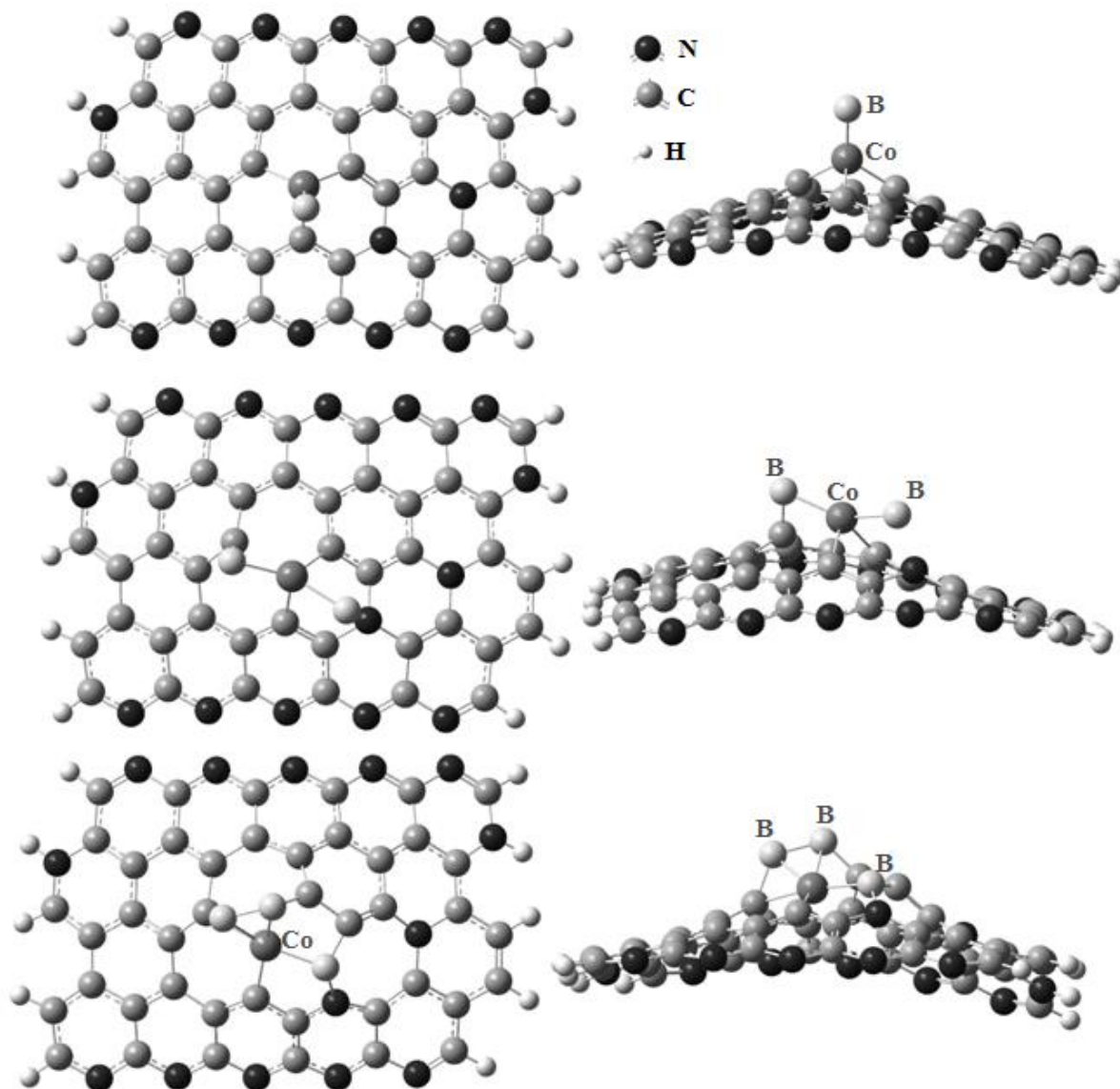


Рис. 5 Взаимодействие металлокомпозиата «ППАН+Co» с атомами бора.

Таким образом при взаимодействии металлокомпозиата с атомами бора образуются устойчивые адсорбционные комплексы. Данные о длинах связи представлены в таблице 2.

Таблица 2

Длина связи (Å) после оптимизации параметров.

| Структура | Co-C | Co-B | B-C | B-N | B-B |
|------------------------------|----------------|-------------------|---------------|------|------|
| «ППАН + Co» + B | 1,81 1,82 1,84 | 1,73 | | | |
| «ППАН + Co» + B ₂ | 1,84 | 1,9 | 1,5 | | |
| «ППАН + Co» + B ₃ | 2,03 1,84 | 1,837 1,934 1,871 | 1,54 1,5 1,48 | 1,48 | 1,56 |

Были определены следующие характеристики металлокомпозитов с аморфизирующими присадками: энергия связи, ширина запрещенной зоны, заряды на атомах металла и аморфизирующего элемента. Характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики металлополимера с аморфизирующим элементом – бором.

| Структура | E _{св} , эВ | ΔE _г , эВ | Заряд на атоме Me | Заряд на 1 атоме бора | Заряд на 2 атоме бора | Заряд на 3 атоме бора |
|------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| «ППАН + Co» | -7,46 | 1,02 | 0,779 | | | |
| «ППАН + Co» + B | -7,38 | 1,03 | 0,224 | 0,171 | | |
| «ППАН + Co» + B ₂ | -7,31 | 1,09 | 0,135 | 0,348 | 0,323 | |
| «ППАН + Co» + B ₃ | -7,31 | 1,08 | 0,062 | 0,311 | 0,252 | 0,39 |

Установлено, что увеличение количества атомов аморфизирующего элемента приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и уменьшению связи. Одноэлектронные спектры и плотность состояния показаны на рисунке 6.

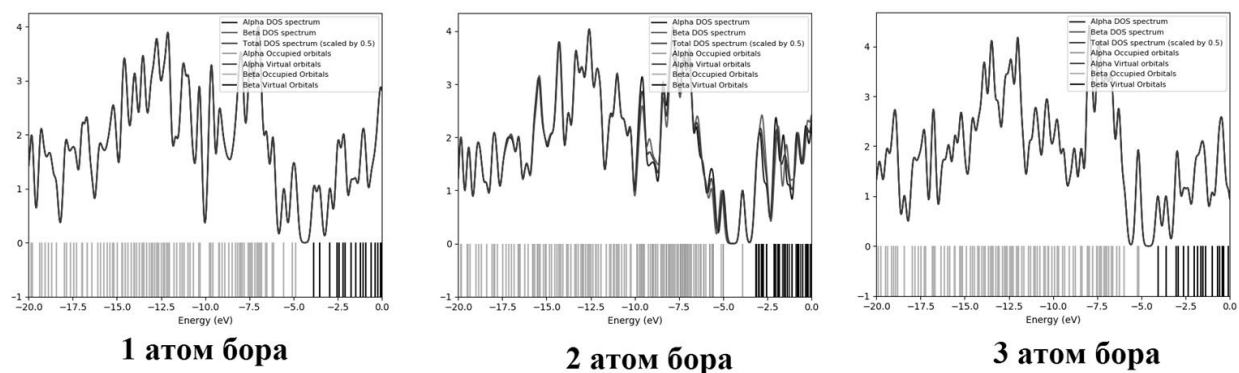


Рис. 6. Одноэлектронные спектры и плотность состояния металлокомпозита «ППАН+Co» с аморфизирующим элементом бором.

В результате проведенного исследования было установлено, что бор, как аморфизирующий элемент, играет ключевую роль в улучшении механических свойств металлокомпозитов на основе ППАН и кобальта. Взаимодействие атомов бора с металлом и полимерной матрицей способствует образованию устойчивых адсорбционных комплексов, что в свою очередь повышает прочность и термостойкость композита. Увеличение количества атомов бора приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и уменьшению энергии связи, что открывает новые перспективы для разработки современных материалов с заданными свойствами. Таким образом, использование аморфизирующих добавок, таких как бор, представляет собой эффективный подход к созданию высокоэффективных металлокомпозитов, что может найти применение в различных отраслях.

References

1. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Based Composite with Amorphizing Silicon Additives / O. Kakorina, I. Zaporotskova, I. Kakorin [et al.] // Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies, MWENT 2020 - Proceedings, Moscow, 11–13 марта 2020 года. – Moscow, 2020. – P. 9067360. – DOI 10.1109/MWENT47943.2020.9067360.
2. Металлокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с примесями тройного соединения переходных металлов / О. А. Какорина, И. В. Запороцкова, И. А. Какорин, Д. П. Радченко // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (GRS-2019) : Материалы III Международной научно-практической конференции, Тамбов, 13–15 ноября 2019 года. – Тамбов: ИП Чеснокова А.В., 2019. – С. 222-223.
3. Давлетова, О. А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила : специальность 05.27.01 "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Давлетова Олеся Александровна. – Волгоград, 2010. – 17 с.
4. Metal-Polymer Nanocomposites Based on Pyrolyzed Polyacrylonitrile with Fe–Ni–Co Inclusions / I. V. Zaporotskova, O. A. Kakorina, N. P. Boroznina [et al.] // Russian Physics Journal. – 2021. – Vol. 63, No. 11. – P. 1909-1915. – DOI 10.1007/s11182-021-02250-4.
5. Simulation of pyrolysed polyacrylonitrile based composite with amorphising boron additives / O. A. Kakorina, I. V. Zaporotskova, I. A. Kakorin, L. V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series : Applied Mathematics, Computational Science and Mechanics:

Current Problems, Voronezh, 11–13 ноября 2019 года. – Bristol: Institute of Physics Publishing, 2020. – P. 012131. – DOI 10.1088/1742-6596/1479/1/012131.

6. Davydova, E. S. Electrocatalytic and capacitive properties of pyrolyzed polyacrylonitrile nanofibers synthesized by electrospinning / E. S. Davydova, A. Y. Rychagov, I. I. Ponomarev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2013. – Vol. 49, No. 10. – P. 1010-1011. – DOI 10.1134/S1023193513100066.

7. Nanostructured carbon materials based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, L. M. Zemtsov, K. A. Bagdasarova [et al.] // NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology. – 2007. – P. 577-586. – DOI 10.1007/978-1-4020-5514-0_74.

8. Semenistaya, T. V. Study of the properties of Cu-containing polyacrylonitrile nanostructured gas-sensing films / T. V. Semenistaya // Materials Physics and Mechanics. – 2018. – Vol. 37, No. 2. – P. 109-117. – DOI 10.18720/MPM.3722018-1.

9. Potentials of Polyacrylonitrile Substitution by Lignin for Continuous Manufactured Lignin/Polyacrylonitrile-Blend-Based Carbon Fibers / D. S. J. Wolz, R. Seidel-Greiff, T. Behnisch [et al.] // Fibers. – 2024. – Vol. 12, No. 6. – P. 50. – DOI 10.3390/fib12060050.

10. Rheological behavior of polyacrylonitrile and polyacrylonitrile/lignin blends / H. C. Liu, C. C. Tuan, A. A. Bakhtiary Davijani [et al.] // Polymer. – 2017. – Vol. 111. – P. 177-182. – DOI 10.1016/j.polymer.2017.01.043.