

ZA27/CNT 界面特性电子理论研究^{*}

刘贵立[†] 郭玉福 李荣德

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2006 年 11 月 6 日收到, 2007 年 1 月 8 日收到修改稿)

依据原子结合能定义了界面结合能, 采用递归法计算了纳米管增强锌铝基复合材料中 ZA27/CNT 界面电子结构, 揭示了纳米管在 ZA27 合金晶界分布的微观物理本质, 及其 ZA27/CNT 弱界面结合的电子层面的原因. 研究发现, 金属基体对纳米管增强相上的碳原子态密度影响很大, 而纳米管对基体金属中的铝、锌原子影响很小. 碳原子态密度与基体金属原子趋于同化, 使纳米管与基体金属结合, 但因同化程度不高导致界面结合较弱, 影响强化效果. 如果在纳米管装饰或镀上与基体金属性质相近的原子层, 会极大改善复合材料的界面结合强度, 提高复合材料性能.

关键词: 复合材料, 纳米管, 电子结构, 界面

PACC: 7100, 6170N, 8140

1. 引 言

自从 1991 年日本的 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 人们对碳纳米管产生了极大的兴趣, 开展了大量的基础性研究工作^[2-5]. 碳纳米管可看成是片状石墨卷成的圆筒, 因此它必然具有石墨的本征特性, 如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、高温强度高、有自润滑性等综合性能. 碳纳米管受其几何形状的限制, 垂直于管轴的膨胀几乎为零. 其管壁与石墨基面类似, 也呈同样的化学惰性. 在真空中低于 2800℃ 和大气中低于 750℃ 都能稳定存在. 因碳纳米管具有独特的拓扑结构, 以及比强度高、轴向膨胀系数低、独特的导热性能和导电性能等, 是复合材料的理想增强相.

碳纳米管复合材料包括一维、二维和三维复合材料. 如何充分利用碳纳米管优良的力学性能, 将其作为增强体来大幅度提高材料的强度或韧性, 以及利用其良好的电学性能, 将其作为改性体来大幅度提高材料的导电性, 都是目前碳纳米管复合材料的研究重点.

在碳纳米管增强复合材料中, 金属基复合材料

是重要的研究领域之一. 已进行的研究包括 CNTs/Fe, CNTs/Al, CNTs/Ni, CNTs/Cu, CNTs/ZA27 等^[6-8]. 复合方法一般有快速凝固法和粉末冶金法.

目前碳纳米管增强金属基复合材料的研究结果较为分散, 已有的研究表明, 碳纳米管在制备超强力学性能的复合材料以及研究开发新一代复合材料等领域发挥了多方面的作用. 大多数金属基复合材料在提高力学性能方面的进展不大, 这可能是制备的复合材料中碳纳米管与金属之间界面结合强度较低所致, 同时也可能与碳纳米管的尺寸、纯度、添加复合工艺等有关.

为了探求改善碳纳米管与金属基体间界面结合强度的方法, 提高复合材料的力学性能, 本文采用递归法研究了 ZA27/CNT 界面电子结构, 力求从电子层面揭示复合材料界面强化的物理本质, 为寻找提高纳米管与金属基体界面结合强度的手段, 设计并制备高性能复合材料提供理论依据.

2. ZA27/CNT 界面结构能

结构能是计算中所考虑区域的总能, 结构能的高低与材料的组织结构稳定性密切相关. 结构能越

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50671069), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号: 05L297, 2004C008), 沈阳市科技发展计划(批准号: 10410201046)资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

低,则结构的稳定性越高,反之结构能越高,则结构的稳定性越差,它有向结构能较低的结构组织转变趋势。

递归法在金属材料微观结构研究方面具有广泛应用^[9-12]。本文采用递归法研究 ZA27/CNT 界面结构能,计算方法参见文献[13]。计算中 C, Al, Zn 的原子组态分别取为 C $2s^2 2p^2$, Al $3s^2 3p^1$, Zn $4s^2$, 能量零点取在无穷远处。分别考虑纳米管在晶内与 ZA27 形成界面,以及纳米管在 ZA27 晶界与之形成界面两种情况。ZA27/CNT 界面通过自行开发的计算机软件实现,步骤为

1) 先通过胞元平移建立面心立方的纯铝原子团,其中胞元的晶格参数为 $a = 4.05 \text{ \AA}$, 然后按 ZA27 合金 α 相中铝锌原子比例(约 3:1)将部分铝替换为锌原子,获得 ZA27 合金 α 相原子集团。

2) 原子集团两部分沿(210)面绕[001]轴旋转 36.9° 形成重合点阵密度为 $\frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{5}$ 的 α 相大角晶界模型。

3) 建立椅形(6,6)碳纳米管原子团(15层原子环,每层原子环12个原子)。

4) 将 α 相晶粒抠出一圆柱区域,并将同体积的碳纳米管嵌入,获得晶内 ZA27/CNT 界面模型。

5) 将 α 相大角度晶界区抠出一圆柱区域,并将同体积的碳纳米管嵌入,获得晶界 ZA27/CNT 界面模型。

计算时在 ZA27/CNT 界面处取一圆柱体(半径 $R = 4.5 \text{ \AA}$, 长 $l = 2.5 \text{ \AA}$), 用递归法计算该圆柱体的所有原子的结构能。发现纳米管处于晶内与 ZA27 形成的界面结构能为 -1691.70 eV , 处于 α 相大角度晶界处与 ZA27 形成的界面结构能为 -1708.81 eV 。显然晶内的界面结构能高于其处在晶界,因此纳米管在 ZA27 晶界要比其处于晶内稳定,纳米管应主要分布在 ZA27 基体的晶界。这与实验研究观察到的现象一致^[8]。

3. 原子(界面)结合能与复合材料强度

原子的结合能为

$$E_{\text{bind}}^{\text{a}} = E_{\text{struc}} - E_{\text{self}}, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{bind}}^{\text{a}}$ 为原子结合能, E_{struc} 为结构能, E_{self} 为计算中考虑的区域所有原子孤立时的能量。

界面结合能由原子结合能定义为

$$E_{\text{bind}}^{\text{f}} = E_{\text{bind}}^{\text{a}} - E_{\text{bind1}}^{\text{a}} - E_{\text{bind2}}^{\text{a}}, \quad (2)$$

其中 $E_{\text{bind}}^{\text{f}}$ 为界面结合能, $E_{\text{bind}}^{\text{a}}$ 为界面区域内所有原子结合能, $E_{\text{bind1}}^{\text{a}}$, $E_{\text{bind2}}^{\text{a}}$ 分别为形成界面的两种组织结构原子结合能。

原子结合能及界面结合能影响着材料的强度,结合能低则破坏这种结合外界需施加的能量大,结构不容易被破坏,材料的强度高,而高结合能导致组织结构容易解体破坏。表1列出本文采用递归法计算的 ZA27、纳米碳管(CNT)原子结合能及 ZA27/CNT 界面结合能(表中数据为每个原子的平均值)。纳米管原子结合能很低,虽然在复合材料中纳米管的原子结合能有所升高,但比 ZA27 合金的原子结合能还是低得多,因此,纳米碳管的强度很高。ZA27 合金原子结合能相对较高,其强度较低。由于实际合金中存在大量的缺陷,导致合金的强度更低。

作为增强体在 ZA27 合金中添加的碳纳米管与 ZA27 合金形成的 ZA27/CNT 界面结合能很高(表1),该界面为弱结合界面,复合材料在外载荷作用下易沿界面开裂,这是目前碳纳米管增强金属基复合材料增强效果不明显的主要原因。文献[8]对碳纳米管增强 ZA27 复合材料,在 30kN 条件下磨损后的磨屑进行分析发现,磨屑中有薄片状磨屑和脱落的包覆状碳纳米管。表明在外应力作用下,具有较高孔隙率的复合材料中的碳纳米管与基体界面容易开裂。这从实验角度验证了本文的计算分析结果。

表1 ZA27, CNT 原子结合能及 ZA27/CNT 界面结合能(eV/atom)

| ZA27 | CNT(在晶界) | CNT(单独) | ZA27/CNT 界面 |
|--------|----------|---------|-------------|
| -10.09 | -37.47 | -44.72 | -4.30 |

4. ZA27/CNT 界面电子态密度

为了改善碳纳米管对金属基复合材料的增强效果,提高复合材料的强度,增大纳米管与金属基体界面结合强度是解决问题的重要手段。ZA27/CNT 界面结合强度与界面电子结构有关。因此,研究 ZA27 基体对碳纳米管及纳米管对 ZA27 基体电子结构参数的影响规律,对更好认识界面的强化机理,设计高性能复合材料具有重要作用。

图1(a)与(b)分别为以 ZA27 合金为基体复合材料中纳米管及单纯纳米管的局域状态密度(LDOS)。复合材料中的纳米管管口、近管口及管体碳原子局域态密度形状相似,但大小从管体、近管口

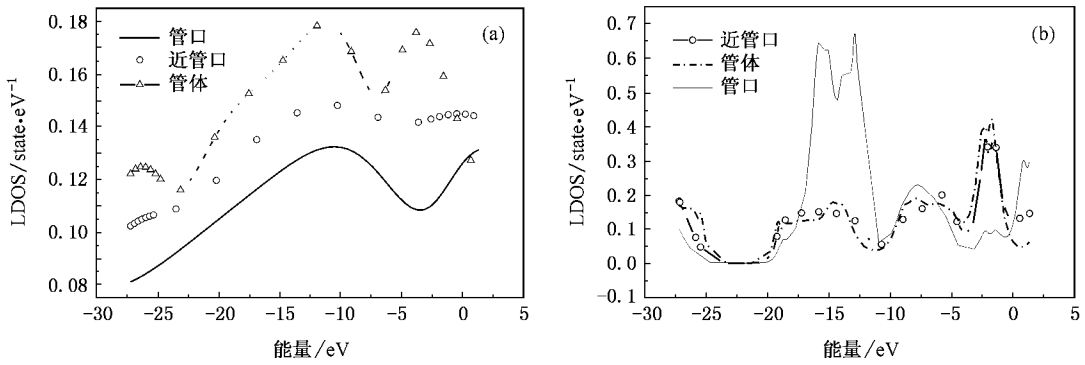


图1 纳米管上碳原子局域态密度 (a)复合材料中纳米管;(b)单独纳米管

到管口依次降低,而单独的纳米管近管口及管体碳原子局域态密度不仅形状相似,大小也几乎相同,但管口碳原子的局域态密度与近管口及管体碳原子相差很远。

态密度反映原子的物理化学活性,单独的碳纳米管管口处碳原子因具有悬挂键,它很不稳定,极易与周围环境中的原子结合形成稳定结构,这充分显示了管口碳原子的物理化学活性非常之强,在材料复合过程中最为活跃。纳米管管口悬挂键的影响具有局部性质,它对管体甚至临近管口碳环的影响都是很小的,由此产生的纳米碳管的物理化学活性也仅局限在管口处。

ZA27 基体中的铝、锌原子态密度均为扩展态,从低能级到高能级态密度逐渐升高。纳米管与基体金属复合后,基体金属在界面上的铝、锌原子态密度并未发生太大的变化(参见图2),说明纳米管对金属基体中的金属原子影响不大,而纳米管的碳原子态密度却发生了巨大变化,特别是管口碳原子变化最大,这与材料复合后管口碳原子悬挂键消失有直接的关系。材料复合后纳米管管口、近管口及管体内碳原子态密度在形状上趋于相似,且既有碳原子峰态的大致形状,又有金属基体原子态密度从低能级到高能级逐渐升高的特点。可见复合后的纳米管碳原子具有向金属基体同化的趋势,其物理化学性质趋于相近。

原子态密度相近程度越高,物理化学性质越相近,界面的结合强度也就越高。碳与铝、锌态密度相差很大,虽然复合后有些同化趋势,但毕竟还是存在

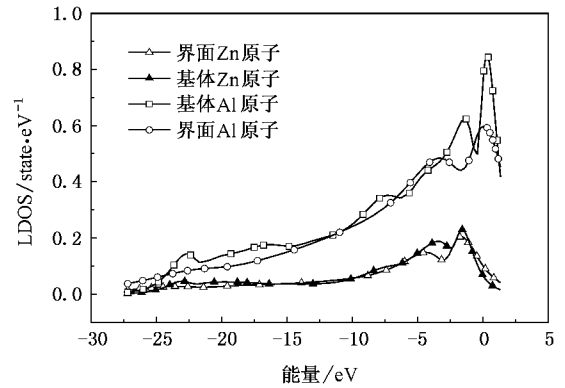


图2 基体金属铝、锌原子局域态密度

很大差别的,因此界面的结合很弱。如果在纳米管装饰或镀上与基体金属性质相近的原子层,相信会极大改善复合材料的界面结合强度,提高复合材料性能。

5. 结 论

结构能计算表明,纳米碳管在 ZA27 α 相晶界处与 ZA27 形成的界面结构能较低,纳米碳管在锌铝基复合材料中主要分布在 α 相的晶界。本文依据定义的界面结合能分析发现,纳米管与 ZA27 形成弱界面,影响了复合材料的增强效果。如果在纳米管装饰或镀上与基体金属性质相近的原子层,可能会极大改善复合材料的界面结合强度,提高复合材料性能。



- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Ajayan P M , Ravikumar V , Charlier J C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1437
- [3] Zhang Y F , Li J Q , Zhang M X 2002 *Acta Chim. Sin.* **60** 272 (in Chinese) [章永凡、李俊、张明昕 2002 化学学报 **60** 272]
- [4] Liang J W , Hu H F , Wei J W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) [梁君武、胡慧芳、韦建卫 2005 物理学报 **54** 2877]
- [5] Zhou Z , Wang C Y 2005 *Nature Sci. Progress* **15** 1237 (in Chinese) [周正、王崇愚 2005 自然科学进展 **15** 1237]
- [6] Barrera E V , Sims J , Callahan D L 1994 *J. Mater. Res.* **9** 2662
- [7] Barrera E V , Sims J , Callahan D L 1995 *J. Mater. Res.* **10** 366
- [8] Zhou X H , Yu X Z 2005 *Heat Treatment* . **20** 21 (in Chinese) [周晓华、于兴哲 2005 热处理 **20** 21]
- [9] Zhang G Y , Zhang H , Liu C M , Zhou Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1369 (in Chinese) [张国英、张辉、刘春明、周永军 2006 物理学报 **55** 1369]
- [10] Zhang G Y , Zhang H , Zhao Z F , Li Y C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2439 (in Chinese) [张国英、张辉、赵子夫、李昱材 2006 物理学报 **55** 2439]
- [11] Liu G L , Li R D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 776 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2006 物理学报 **55** 776]
- [12] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [13] Liu G L , Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]

Electronic theory of interface characteristics of ZA27/CNT *

Liu Gui-Li[†] Guo Yu-Fu Li Rong-De

(College of Constructional Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110023 , China)

(Received 6 November 2006 ; revised manuscript received 8 January 2007)

Abstract

The interface binding energy has been defined according to the atomic binding energy. The interface electronic structures of ZA27/CNT have been calculated by recursive method in zinc-aluminum composite reinforced by carbon nanotube. The microphysics of carbon nanotube distribution at grain boundaries of ZA27 alloy and the cause of weak interface binding in ZA27/CNT at electronic level were made clear. The research showed that the metal matrix has great effect on the density of states of carbon atoms on the nanotube , but the nanotube has little effect on the density of states of aluminum or zinc atoms in the matrix. The density of states of carbon on nanotube tends to become assimilated with matrix atoms and combine with the matrix , but as the assimilation degree is low , the interface binding strength is very weak. It is believed that similar property of atoms with matrix decorating or plated on carbon nanotube may help to reinforce the interface binding strength and improve the performance of ZA27 composite.

Keywords : composite , nanotube , electronic structure , interface

PACC : 7100 , 6170N , 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671069) , the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province , China (Grant Nos. 05L297 , 2004C008) and the Science and Technology Development Program of Shenyang , China (Grant No. 10410201046).

[†] E-mail : liuguili@sina.com