

镁/镀镍碳纳米管界面特性电子理论研究*

刘贵立^{1)†} 杨忠华¹⁾ 方戈亮²⁾

1) 沈阳工业大学建筑工程学院 沈阳 110023)

2) 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

(2008 年 7 月 31 日收到, 2008 年 10 月 31 日收到修改稿)

建立了复合材料中(镀镍)碳纳米管/镁界面原子集团模型,采用递归法计算了界面电子结构.计算表明:镀镍碳纳米管与镁形成的界面结构能、原子结合能较低,镍能够加大纳米管/基体界面结构的稳定性,促进界面结合强度的提高;在界面镍镀层中镁原子的相互作用能为正,说明镍镀层中的镁原子相互排斥,不能形成原子团簇,具有有序化倾向,形成起到强化界面作用的有序相.碳、镁原子在未镀镍碳纳米管与镁的界面格位能较高,降低界面稳定性,因而界面比较脆弱.碳纳米管镀镍后,镍使界面处镁、碳的格位能大幅降低,界面稳定性增强.

关键词:复合材料,纳米管,电子结构,界面

PACC: 7120, 6170N, 8140

1. 引言

镁是地球上储量最丰富的元素之一,随着新型制造工艺的不断发展,镁基复合材料在航天航空、汽车、核工业以及其他先进的工程方面得到广泛的应用^[1-5].由于镁的化学活性很高,许多增强体因受侵蚀而对强化效果有损害,因此增强体的选取极为重要.据有关文献报道^[6],在制备 C 纤维增强镁基复合材料的过程中, C 不与纯镁发生反应.由于碳纳米管中每个碳原子与周围 3 个原子以共价键结合,形成严密的结构,使得整个结构的稳定性更强.碳纳米管在 973 K 以下温度,在空气中基本不发生变化,具有较好的热稳定性,且其杨氏模量平均为 1.8 TPa,弯曲强度为 14.2 GPa,抗拉强度为钢的 100 倍,是高强度碳纤维的 20 多倍,密度为 1.35 g/cm³ 左右,仅为钢的 1/6—1/7,且膨胀率低,因而,碳纳米管有可能成为镁基复合材料的一种理想的增强体^[7,8],镁/碳纳米管复合材料的研究意义重大,具有广阔的应用前景.

在碳纳米管增强金属基复合材料研究领域,已进行的实验研究包括 CNTs/Fe, CNTs/Al, CNTs/Ni, CNTs/Cu, CNTs/Mg, CNTs/ZA27 等^[9-11].这些研究发

现,碳纳米管与金属基体的界面结合强度普遍不高,影响了复合材料的强度.界面电子结构制约着界面的结合情况,进而决定了界面结合强度.因而研究碳纳米管/镁基体界面电子结构,对深入了解纳米管增强镁基复合材料的增强机理,设计、开发高性能复合材料,具有十分重要的意义.为此,本文采用递归法研究了碳纳米管(或镀镍碳纳米管)镁界面电子结构,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. 计算方法与模型

2.1. 计算方法

固体中的薛定谔方程为

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

式中 H 是哈密顿算符, $|\Psi\rangle$ 是波函数, E 为能量.在原子轨道函数线性组合(LCAO)表象中, $|\Psi\rangle$ 可以写成原子轨道的线性组合,哈密顿矩阵元取 Slater-Koster 积分^[12],这样薛定谔方程就转化成了矩阵方程.把系统的哈密顿做一次么正变换,使其变为三对角化矩阵,由此定义局域态密度

* 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 2008511, 20060807, 2007T165),沈阳市科技计划基金(批准号 1072026100)资助的课题.

† E-mail: liuguli@sina.com

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} u_0 \left| \frac{1}{E-H} \right| u_0, \quad (2)$$

其中, ρ_0 为格点局域态密度, Im 表示虚部, u_0 为格点初态的电子波函数. 总态密度为各格点的态密度之和.

在递归法和紧束缚框架下, 体系的结构能 $U_s^{[13]}$ 为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (3)$$

$$U_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha}(E) dE, \quad (4)$$

式中, U_l 为 l 格点的格位能, n_{α} 为 l 格点 α 轨道的态密度, E_F 为费米能级. 计算中 C, Mg, Ni 的原子组态分别取为 C: $2s^2 2p^2$, Mg: $3s^2$, Ni: $3d^8 4s^2$, 能量零点取在无穷远处.

2.2. 计算模型

镁形核结晶过程中, 由于碳管半径小于临界晶核半径, 其生长将导致体系自由能的增加. 镁晶粒不能以纳米管为异质晶核长大, 均匀形核长大的镁晶粒把碳管推到镁晶粒界面, 导致碳纳米管主要分布在镁的晶界上. 为此, 本文建立计算模型时, 首先建立 $\{0001\}$ 对称倾斜晶界, 晶界两侧原子的取相差为 38.21° . 然后利用自编计算机软件在镁晶界区域掏出一圆柱体, 并把同体积碳纳米管添入. 本文计算中碳纳米管团簇模型采用 15 层原子环, 每层原子环 12 个原子, 共有 180 个原子代表有限长度的椅形 ($6,6$) 纳米管. 对于镀镍碳纳米管, 先在纳米管外围套镍原子层再添入镁中. 图 1 是镁晶界处包含碳纳米管原子集团模型, 其中小圆为碳原子, 大圆为镁原子.

3. 界面结构能、原子结合能与界面强度

结构能关系到结构稳定性, 是计算中所考虑区域内所有原子的总能. 其中包括原子孤立时自身所具有的能量(自能), 及原子结合在一起, 通过相互作用产生的能量(结合能). 结构能低, 则结构的稳定性好, 反之结构的稳定性差. 原子的结合能可由结构能与原子自能之差求得, 是原子结合强度的重要物理量. 原子结合能影响着材料的强度, 结合能低则瓦解这种结合外界需提供较高的能量, 结构不容易被破

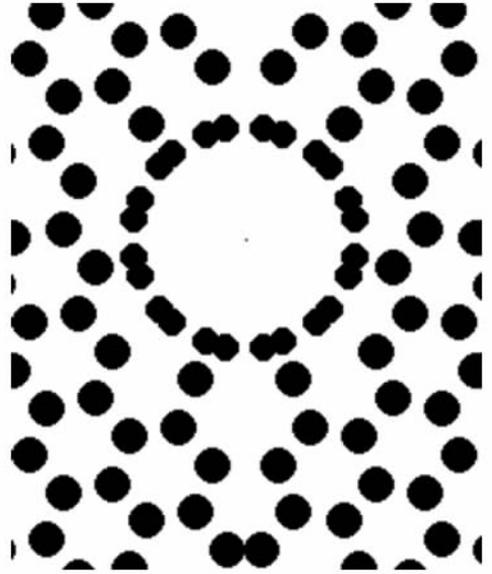


图 1 Mg 晶界/CNT 模型

坏, 因而提高材料的强度, 而高结合能导致结构容易解体破坏, 使得材料的强度降低.

界面结合能力对镁基复合材料强度有重要影响. 当基体屈服强度较低时, 复合材料抗拉强度由基体的韧性断裂机理控制. 增强体的加入提高了基体内的位错密度并阻止位错滑移, 从而起到了增强作用. 当基体屈服强度较高时, 界面受到数倍于基体的高应力作用, 在基体尚未发生塑性变形前便破坏, 故其抗拉强度由界面脱开机理控制. 此时材料强度依赖界面强度, 只有高界面强度, 才能使材料强度进一步提高.

表 1 列出本文采用上面描述的模型与方法计算的碳纳米管(CNT)与基体金属镁形成的界面结构能及原子结合能. 其中一种是镀镍纳米管与镁形成的界面, 这种界面含有镍原子, 另一种则是纳米管直接与镁形成的界面结构. 镀镍碳纳米管与镁形成的界面结构能及原子结合能明显低于未镀镍的碳纳米管, 因此碳纳米管镀镍后与镁复合生成的界面结构更稳定, 界面结合强度更高, 使得复合材料具有较高的强度.

实验研究发现, 随着碳纳米管的加入, 复合材料的抗拉强度明显提高. 在同样体积比的情况下, 加镀镍处理后的碳纳米管, 复合材料的抗拉强度比加未镀镍处理的碳纳米管的强度要高. 如碳纳米管的加入量为 1.0% 时, 镀镍时复合材料强度为 189.94 MPa, 而未镀镍时仅为 114.23 MPa. 可见本文的计算分析结果与实验观察到的现象一致^[14].

表 1 纳米管与基体镁的界面结构能及原子结合能

E/eV	结构能		原子结合能	
	未镀	镀镍	未镀	镀镍
	-1610.63	-2069.56	-615.11	-662.20

4. 镁、镍在增强体/基体界面的有序化

镀镍碳纳米管与镁的界面结合强度高于未镀镍界面，缘于镁镍在界面的行为。如果镁或镍在界面以原子团簇形式出现，形成分明的镁、镍各自的原子团簇区域，因镁镍在晶体结构、电子结构(后面将专门讨论)特性等方面差异很大，可以想象这种界面结合将会很弱，达不到强化复合材料界面的目的。

那么镁、镍在镀镍纳米管与镁基体界面的实际情况是怎样的呢？为了弄清这个问题，本文计算合金原子间相互作用能，其定义为^[15]

$$\Delta E = [E(N, 2i) + E(N)] - 2E(N, i), \quad (5)$$

式中， N 为超原胞内的原子数， i 表示合金原子， $E(N, 2i)$ 为含有 2 个相距一定原子间距的合金原子的超原胞的总能， $E(N)$ 是不含合金原子的超原胞的总能， $E(N, i)$ 为仅含一个合金原子的超原胞的总能。(5) 式等号右侧第一项(方括号内)相当于一个

含有 2 个形成团簇的合金原子，具有 $2N$ 个原子的超原胞的总能，第二项相当于合金原子分布在基体原子中，具有 $2N$ 个原子的超原胞的总能。相互作用能为负，表示合金原子相互吸引，反之表示相互排斥。若合金原子间互相排斥，则合金具有有序化倾向；合金原子间相互吸引，则有团簇化倾向。

镀镍纳米管掺入熔态镁时，液态镁原子渗入镍表面，随着系统冷却镁原子开始结晶，最终形成增强相/镁界面。采用上述定义计算的镁原子在界面镍镀层中的相互作用能为 0.7439 eV ，该数值为正，说明镍镀层中的镁原子相互排斥，不可能形成团簇，而向有序化方向发展，形成有序相。该有序相是一个由镁到镍的过渡层，很好地将镁基体与纳米管上的镍镀层连接起来，起到强化界面的作用。文献^[14]报道镁与镍镀层原子形成的有序相为拉弗斯相，促使了基体与界面的合理匹配，使该类复合材料性能达到最佳。

5. 镁、镍、碳原子的局域态密度与格位能

图 2(a) 为镁、镍在各自晶体中及碳在纳米管中的局域态密度，图 2(b) 与图 2(c) 分别为碳纳米管镀镍与未镀镍时增强相/基体界面镁、碳、镍的局域态

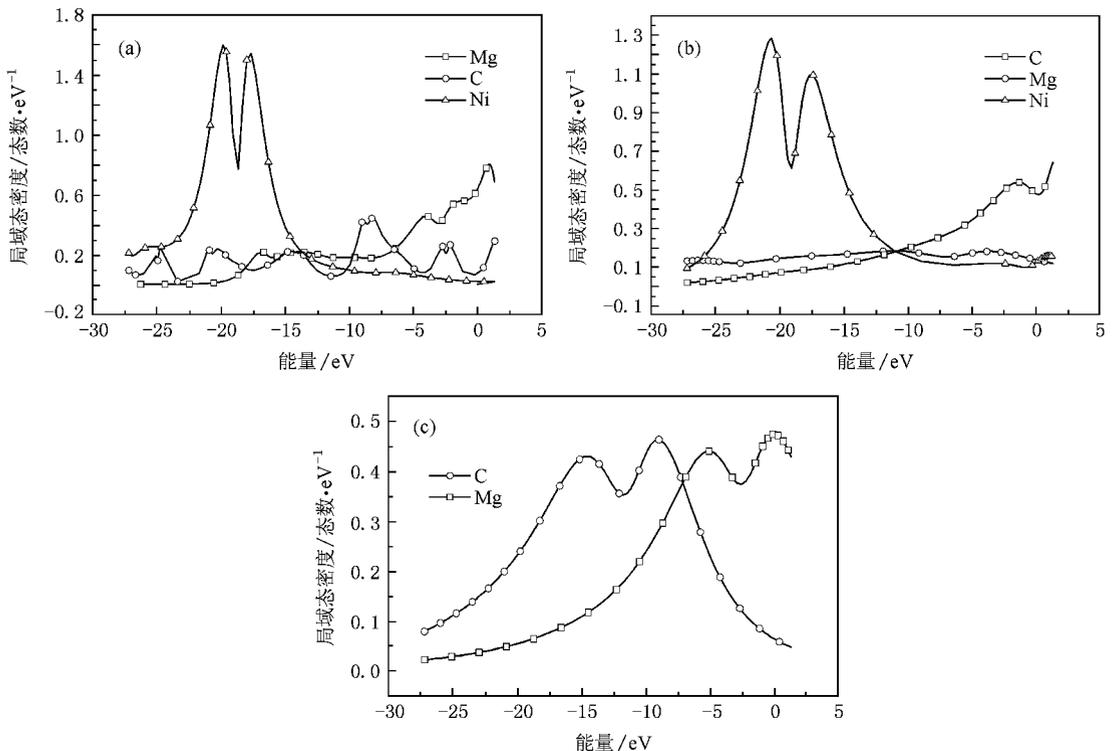


图 2 镁、碳、镍局域态密度

密度. 态密度反映原子的物理化学活性及其电子特性. 镁原子态密度为扩展态, 从低能级到高能级态密度逐渐升高. 纳米管与镁复合后, 镁在界面上原子态密度并未发生太大的变化, 纳米管镀镍也没给镁的态密度造成过大影响, 说明纳米管及镀层镍对金属基体中的镁原子影响不大. 而纳米管的碳原子态密度却发生了巨大变化, 特别是镀镍后碳原子态密度

变化更大, 态密度峰几乎削平.

图 3 给出碳的分波态密度(图 3(a)为 s 分波, 图 3(b)为 p 分波, 图 3(c)为 d 分波). 其中实线代表单独碳纳米管, 虚线代表碳纳米管在镁基体中. 镀镍后碳纳米管中的碳原子态密度几乎变平(为使图更清晰, 图中未画出镀镍后的碳原子分波态密度, 仅在图 2 给出其局域态密度).

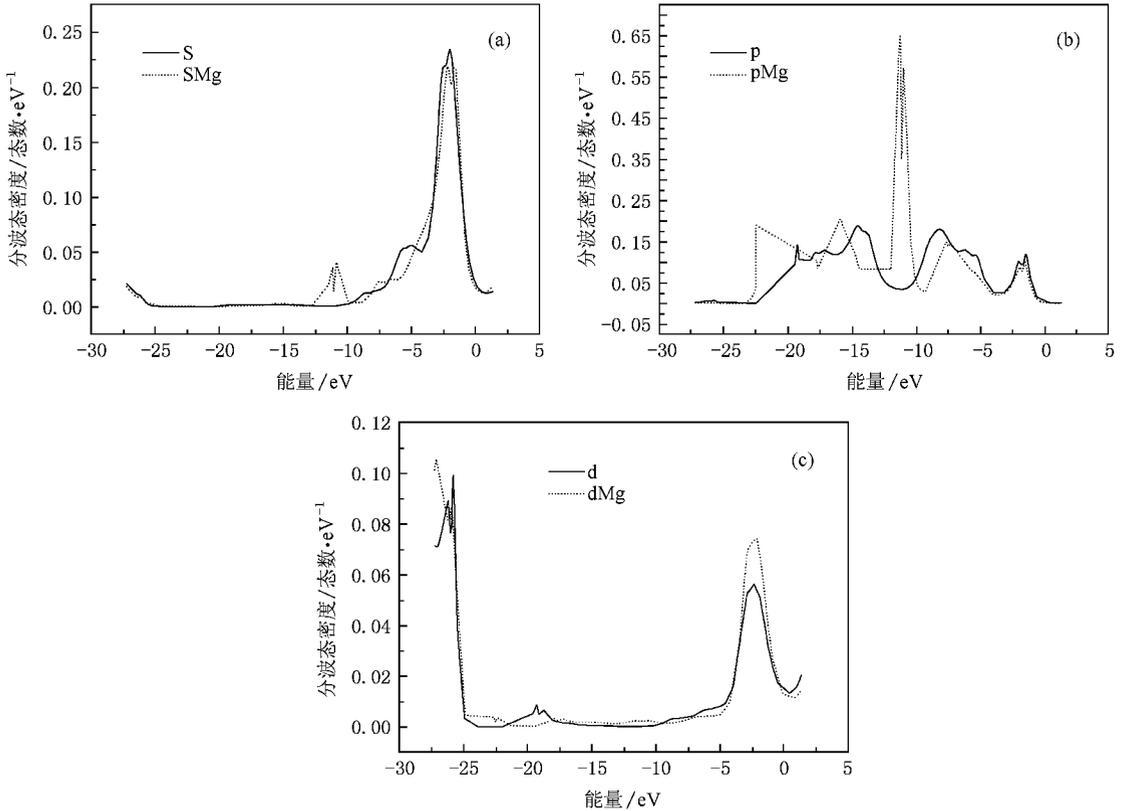


图 3 碳的分波态密度

从分波态密度来看, 镁基体对纳米管中碳原子的影响主要体现在 p 分波上, s 分波和 d 分波影响相对小一些. 影响最大的能量点在 -10 eV 附近. 镀镍对碳的影响较大, 其影响在 s, p, d 分波上均有体现. 镍削平碳原子各分波态密度峰, 使得碳的态密度变的较为平坦.

碳态密度的变化说明复合材料中的金属原子可以对碳纳米管性能产生影响, 特别是镀层镍对其影响更为剧烈. 深入研究镀层对碳纳米管物理化学特性、电子特性的影响规律, 将会有助于认识复合材料的强化机理, 进一步提高复合材料的使用性能.

表 2 列出镁、镍、碳原子分别在晶体、碳纳米管、界面时的格位能. 镁的格位能最高, 其物理化学性质最为活跃, 容易与其他元素发生反应, 形成稳定结

构. 碳的格位能相对镁要低得多, 镍格位能最低, 物理化学性质最稳定. 在碳纳米管与镁的界面, 碳、镁原子的格位能明显升高, 界面将具备更大的活性. 稳定性变小, 界面比较脆弱. 碳纳米管镀镍后, 界面处镁、碳的格位能均大幅降低, 界面稳定性增大, 使界面得到加强. 此外, 镍镀层本身比较稳定, 对碳纳米管起到良好的保护作用, 可能对复合材料也起一定的增强效果.

表 2 镁、镍、碳原子的格位能 (eV)

	C	Mg	Ni
晶体或纳米管	-106.6003	-25.8396	-190.7776
界面(未镀)	-60.5172	-14.9141	—
界面(镀镍)	-106.5136	-21.1152	-196.0383

6. 结 论

1. 镀镍碳纳米管与镁形成的界面结构能及原子结合能低于未镀镍的碳纳米管, 纳米管镀镍后与镁复合生成的界面结构稳定, 界面结合强度高.

2. 镁原子在界面镍镀层中的相互作用能为正,

镍镀层中的镁原子相互排斥, 形成有序相, 起到强化界面作用.

3. 在碳纳米管与镁的界面, 碳、镁原子的格位能高, 界面稳定性小, 比较脆弱. 碳纳米管镀镍后, 镍使界面处镁、碳的格位能大幅降低, 界面稳定性增强.

- [1] Zhai C Q , Zeng X Q , Ding W J , Wang Q D , Lu Y Z , Xu X P 2001 *Mater. Mech. Eng.* **25** 6 (in Chinese) [翟春泉、曾小勤、丁文江、王渠东、吕宜振、徐小平 2001 机械工程材料 **25** 6]
- [2] Chen Z H , Yan H G , Chen J H , Quan Y J , Wang H M , Chen D 2004 *Magnesium Alloy* (Beijing : Chemical Industry Press) p112 (in Chinese) [陈振华、严红革、陈吉华、全亚杰、王慧敏、陈鼎 2004 镁合金(北京:化学工业出版社)第112页]
- [3] Li Y , Lin J , Lon F C 1996 *J. Mater. Sci.* **40** 4017
- [4] Song G , Andrij A , Xian L 1998 *Corros. Sci.* **40** 1769
- [5] Otto L , Lein J E , Anne T K 1989 *Corros.* **45** 741
- [6] Li R H , Huang J H , Yin S 2002 *Mater. Guid.* **16** 17 (in Chinese) [李荣华、黄继华、殷 声 2002 材料导报 **16** 17]
- [7] Zhu S W , Jia Z J 2000 *Fuction Mater.* **32** 119 (in Chinese) [朱绍文、贾志杰 2000 功能材料 **32** 119]
- [8] Jia Z J , Wang Z Y , Ji L 1999 *Carbon* **37** 903
- [9] Barrera E V , Sims J , Callahan D L 1994 *J. Mater. Res.* **9** 2662
- [10] Barrera E V , Sims J , Callahan D L 1995 *J. Mater. Res.* **10** 366
- [11] Zhou X H , Yu X Z 2005 *Heat proc.* **20** 21 (in chinese) [周晓华、于兴哲 2005 热处理 **20** 21]
- [12] Slater J C , Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 1498
- [13] Xiao S X , Wang C Y , Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics* (Beijing : Science Press) p92 (in Chinese) [肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用(北京:科学出版社)第92页]
- [14] Li S N , Shen J L , Yu T Q , Chen H M , Zheng Z 2004 *Found. Techno.* **25** 590 (in Chinese) [李四年、沈金龙、余天庆、陈慧敏、郑重 2004 铸造技术 **25** 590]
- [15] Liu G L and Li R D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 776 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2006 物理学报 **55** 776]

Electronic theory study of interface characteristic of magnesium/carbon nanotube with nickel^{*}

Liu Gui-Li^{1)†} Yang Zhong-Hua¹⁾ Fang Ge-Liang²⁾

1) *College of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China*

2) *College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China* ;)

(Received 31 July 2008 ; revised manuscript received 31 October 2008)

Abstract

The atomic cluster models of Mg/CNT(carbon nanotube or nickel carbon nanotube) interface have been built in magnesium composite reinforced by(nickel) carbon nanotube. The interface electronic structures have been calculated by recursion method. The calculated results show that nickel enhances the stability of nanotube/matrix interface , improves the interface bond strength , since nickel makes the structure energy and atomic binding energy of nanotube/matrix interface lowered. The positive interaction energy of magnesium atoms in nickel film of interface causes the magnesium atoms in nickel film to repel each other and can not form magnesium atomic cluster , so they prefer to form ordering phase which consolidate the interface. The carbon and magnesium atoms have higher energy of position , which causes interface instability and flimsiness at carbon nanotube without nickel plating and magnesium interface. But when the carbon nanotubes have been plated by nickel , the energy of position of carbon and magnesium atoms are made lower and the interface gets more stable and tough.

Keywords : composite , nanotube , electronic structure , interface

PACC : 7120 , 6170N , 8140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50671069),the Science Research Program of Education Bureau of Liaoning Province , China(Grant Nos. 2008511 ,20060807 ,2007T165) ,Science and Technology Plan of Shenyang City(Grant No. 1072026100).

[†] E-mail :liuguili@sina.com