

Атомное и электронное строение нового композитного материала на основе углеродных нанотрубок и оксида титана

С.М.Р.Н. Хуссейн^{1,2}, А.М. Джавад^{1,2}

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

²University of Karbala, Karbala, 56001, Iraq

Аннотация. В связи с этим целью данной работы является изучение особенностей атомного строения и прогнозирование электронно-энергетических характеристик композитного материала на основе углеродной нанотрубки и частицы керамики – оксида титана с помощью методов компьютерного моделирования. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: построение геометрической модели наночастицы рутила; выявление энергетически устойчивой конфигурации композита на основе углеродной нанотрубки и наночастицы рутила; определение электронно-энергетических характеристик композита.

1. Введение

С момента открытия углеродных нанотрубок начали развиваться новые технологические сферы, направленные на расширение границ применимости существующих материалов. Одним из таких классов материалов является класс керамических материалов. В частности, керамика широко используется в тех областях, где требуется прочность, жесткость, плотность, сопротивление истиранию, эрозии и коррозии, высоким температурам. Однако традиционные керамические материалы характеризуются ломкостью, ограничивающей их использование. Обладая высокими прочностными свойствами, углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве упрочняющего элемента для конструкционных материалов. Следовательно, разработка композитов на основе углеродных нанотрубок и керамики является одной из актуальных задач современного материаловедения. В последнее время активно стали использовать керамику, состоящую из атомов титана. Это объясняется тем, что титан широко используется в медицине уже в течение многих лет. Преимущество такого материала заключается в прочности, сопротивлении коррозии, и высокой биологической совместимости титана и основных его сплавов с живой тканью. Приведенные выше данные свидетельствуют об актуальности исследований композита на основе углеродных нанотрубок и частиц керамики. В процессе поиска прикладных сфер применения новых композитных материалов задачами первостепенной важности является определение энергетически устойчивой конфигурации материала и изучение его физико-химических свойств [1].

2. Атомная структура наночастицы рутила

В настоящее время оксид титана является многофункциональным материалом, который находит применение в широком диапазоне технологических областей. В частности, благодаря

своим поверхностным свойствам, диоксид титана играет ключевую роль при создании целого ряда электронных устройств [2]. В качестве кристаллографической разновидности оксида титана мы рассматриваем структуру рутила, обладающую наиболее стабильной конфигурацией. В данном исследовании рассматривалась элементарная ячейка рутила, представленная на рис. 3. Среди многообразия поверхностей рутила предпочтение отдается низко-индексным поверхностям (110), (100) и (001) по причине их высокой стабильности. Самой стабильной считается поверхность рутила (110), что подтверждено теоретическими и экспериментальными исследованиями. Построенная на основе представленной элементарной ячейки наночастица рутила с поверхностью (110) также представлена на рис. 1, 2.

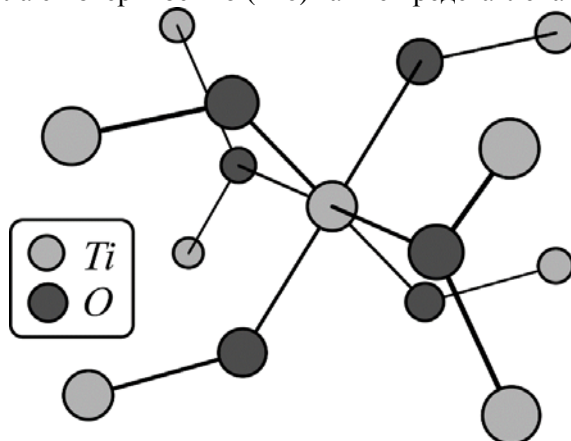


Рисунок 1. Элементарная ячейка рутила (TiO_2).

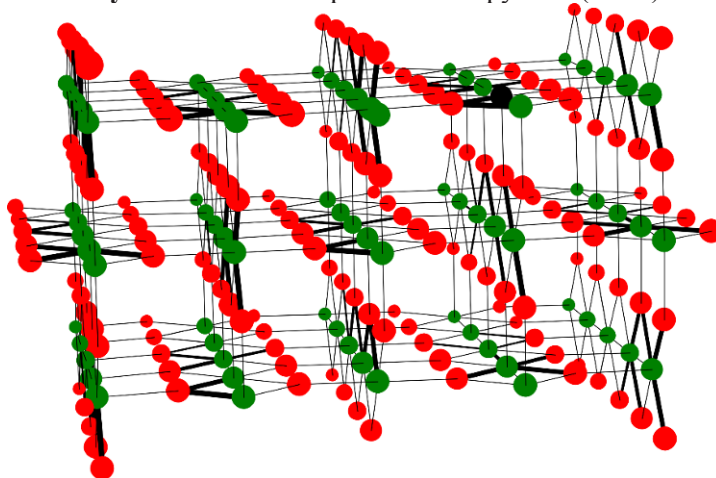


Рисунок 2. Атомная структура наночастицы рутила.

3. Энергетическая устойчивость композита на основе углеродной нанотрубки и рутила

Поиск стабильной конфигурации атомной структуры нанокompозита на основе углеродной нанотрубки и рутила выполнялся нами в два этапа. Первый этап заключался в подборе оптимальных с энергетической точки зрения геометрических параметров нанотрубки (длина и диаметр) для композита. Второй этап заключался в выборе наиболее оптимального с точки зрения энергии соединения трубки и рутила в композите [3, 4].

Исходная модель композита, исследуемая в данной работе, представляла собой структуру из углеродной нанотрубки $\text{armchair}(5,5)$ диаметром $7,2 \text{ \AA}$ и длиной 16 \AA и наночастицы рутила (110), состоящей из 254 атомов. С помощью квантово-химического метода сильной связи была найдена равновесная конфигурация атомной структуры углеродной нанотрубки (5,5) и равновесная конфигурация наночастицы рутила. Нанотрубка и частица рутила были соединены четырьмя связями C–O, располагающимися в один ряд. Присоединялась трубка к верхнему ряду атомов титана, находящихся в центре поверхности рутила. Атомная структура получившегося композита представлена на рис. 3.

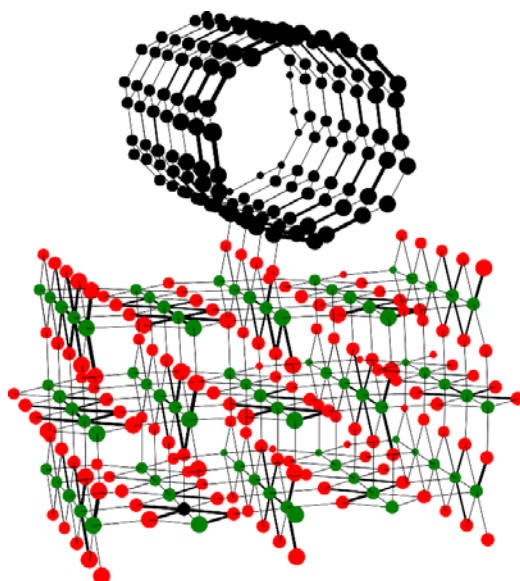


Рисунок 3. Первый этап – выбор оптимальной геометрии нанотрубки для композитного соединения, Исходная атомистическая модель композита нанотрубка-рутил. Структурные элементы композита. Нанотрубка armchair (5,5) диаметр 7,2 Å; длина 16 Å. Рутил (TiO₂) Длина 16,6 Å; Ширина 11,5 Å; Высота 7 Å.

Энергетическую устойчивость композита будем характеризовать изменением полной энергии исследуемой системы E , определяемой формулой

$$E \left(\frac{eV}{atom} \right) = \frac{E_{composite} - E_{TiO_2} - E_{tube}}{N_{atom}}$$

где $E_{composite}$ – энергия композита, E_{TiO_2} – энергия наночастицы рутила, E_{tube} – энергия нанотрубки, N_{atom} – количество атомов в композите. Структура композита подбиралась таким образом, чтобы полная энергия композита по абсолютной величине была меньше таковой для индивидуальной трубки и рутила. Для этого в выбранном диапазоне значений варьировался диаметр присоединяемой трубки [5, 6].

На рис. 4 представлен график зависимости изменения полной энергии композита от диаметра нанотрубок. Из графика видно, что с ростом диаметра нанотрубки энтальпия реакции соединения трубки с наночастицей рутила, определяемая по изменению полной энергии структуры композита, монотонно уменьшается. Для нанокompозитов на основе нанотрубки диаметром 8,2 Å (7,7) и выше энтальпия реакции соединения трубки и рутила становится отрицательной, а значит, образование такого нанокompозита является энергетически выгодным.

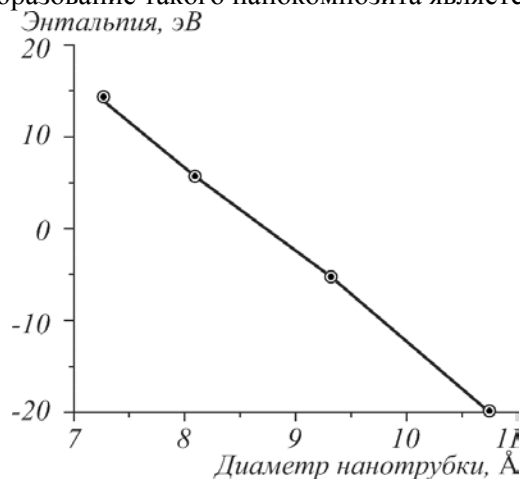


Рисунок 4. График зависимости энтальпии реакции образования композита на основе углеродной нанотрубки и рутила от диаметра нанотрубки.

В рамках второго этапа исследования энергетической устойчивости композита нанотрубка-рутил рассматривались различные варианты присоединения рутила к нанотрубке (см. рис. 5). Варьировалось число химических связей С–О и их расположение. В ходе теоретического исследования установлено, что энергетическую устойчивость композита нанотрубка-рутил можно повысить путем присоединения рутила к нанотрубке с помощью восьми связями С–О длиной 3,16 Å, расположенными в два ряда по 4 связи в каждом. Показано, что энтальпия реакции формирования такого соединения составляет –24 эВ [7, 8].

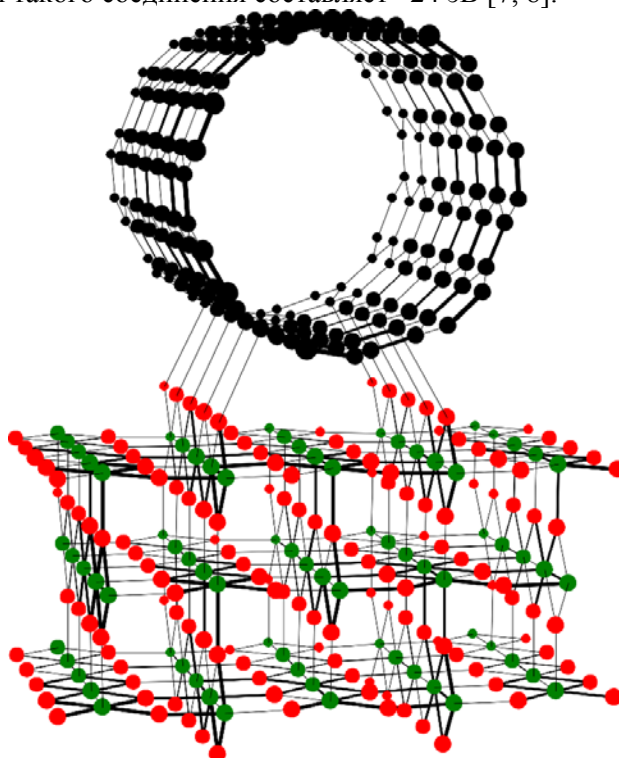


Рисунок 5. Второй этап – выбор оптимального способа соединения структурных элементов композита. Величина изменения энергии композита для данного способа соединения нанотрубки и рутила с помощью восьми С–О связей составила –24 эВ.

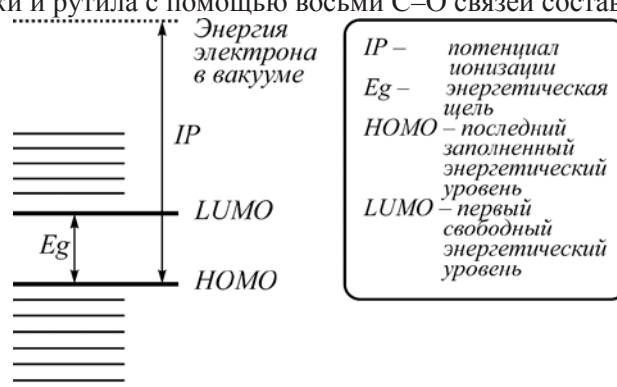


Рисунок 6. Электронно-энергетические характеристики композита на основе нанотрубки и рутила.

4. Электронно-энергетические характеристики композита на основе нанотрубки и рутила

Далее нами исследовались электронно-энергетические характеристики полученного энергетически устойчивого композита. В качестве электронно-энергетических характеристик в работе рассматривались потенциал ионизации и энергетическая щель, определяемые по электронному спектру [9]. Электронный спектр композита рассчитывался с помощью метода

сильной связи. На данном слайде показана схема энергетических уровней с указанием энергетической щели и потенциала ионизации. Потенциал ионизации находится по последнему заполненному энергетическому уровню (HOMO), а энергетическая щель как интервал между последним заполненным (HOMO) и первым вакантным уровнем (LUMO).

В табл. 1 представлены расчеты, в которых показаны рассчитанные значения потенциала ионизации и энергетической щели для композита, а также отдельно для трубки и рутила. Из табличных данных видно, что электронно-энергетические характеристики сформированного композита полностью совпадают с аналогичными характеристиками рутила.

Таблица 1. Электронно-энергетические характеристики исследуемого композита и его структурных элементов.

Структура	IP, эВ	IP, эВ
Рутил	-6,9	0
Нанотрубка	-6,1	0,03
Композит нанотрубка+рутил	-6,9	0

В данной работе были рассчитаны распределения плотности электронных состояний (DOS) для композита нанотрубка-рутил и отдельно для трубки и рутила. На рис. 7 показан DOS наночастицы рутила. Из рисунка видно наличие трех характерных пиков убывающей интенсивности. Наибольшая плотность состояний характерна для валентной зоны [10].

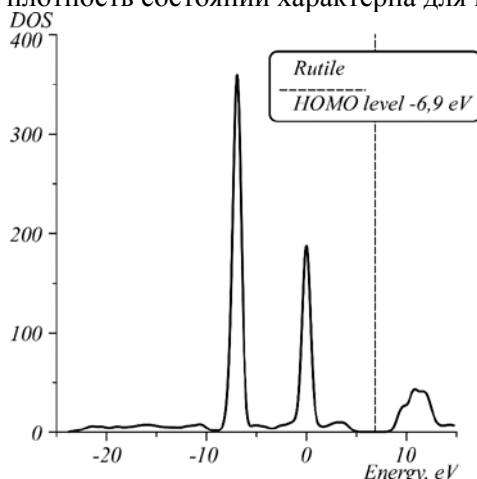


Рисунок 7. Плотность электронных состояний (DOS) наночастицы рутила.

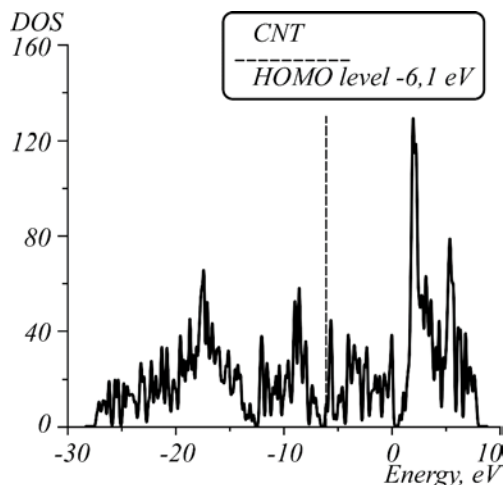


Рисунок 8. DOS углеродной нанотрубки.

На рис. 8 показан DOS углеродной нанотрубки (7,7). Из рисунка видно наличие резких пиков в зоне проводимости вблизи уровня НОМО, однако общая интенсивность пиков для трубки меньше по сравнению с интенсивностью пиков для рутила.

На рис. 9 показан DOS композита нанотрубка-рутил. Из рисунка видно, что характер распределения DOS для композита повторяет зависимость, полученную для рутила. Следовательно, композит полностью перенимает электронную структуру рутила.

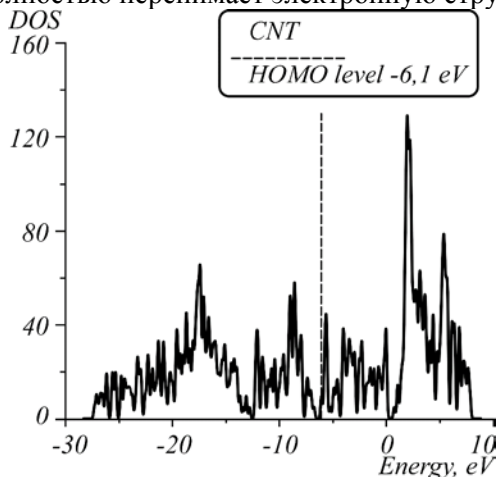


Рисунок 9. DOS композита нанотрубка+рутил.

5. Выводы

В ходе теоретического исследования атомного и электронного строения нового композитного материала нанотрубка+оксид титана (рутил) были получены следующие результаты:

- Построена атомистическая модель наночастицы рутила.
- Определена энергетически устойчивая конфигурация композита.
- Установлена зависимость энергетической устойчивости композита от геометрических параметров нанотрубки. Показано, что в рамках данного исследования наиболее стабильной конфигурацией характеризуется композит, образованный из наночастицы рутила (254 атома) и нанотрубки длиной 16 Å и диаметром 9,5 Å.
- Найден оптимальный с точки зрения энергетической устойчивости способ соединения нанотрубки и рутила в композите. Установлено, что увеличению энергетической устойчивости композита будет способствовать соединение нанотрубки и рутила с помощью восьми химических связей С–О в 2 ряда по 4 связи в каждом.

Обнаружено, что в распределении плотности Показано, что композит нанотрубка-рутил характеризуется электронно-энергетическими характеристиками, присущими в большей степени наночастице рутила;

- Установлено, что энергетический устойчивый композит характеризуется потенциалом ионизации 6,9 эВ и отсутствием энергетической щели; электронных состояний композита наблюдается перераспределение пиков интенсивной в энергетическом интервале вблизи уровня НОМО.

6. Литература

- [1] Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
- [2] Лучинский, Г.П. Химия титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 470 с
- [3] Коленько, Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов: автореферат дис. канд. хим. наук: 02.00.01. – М., 2004. – 26 с.
- [4] Kanmani, M. First principles studies on hydrogen storage in single-walled carbon nanotube functionalized with TiO₂ // Solid State Commun. Elsevier. – 2014. – Vol. 183. – P. 1-7.

- [5] Chen, X., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // *Chemical Review*. – 2007. – Vol. 107(7). – P. 2891-2959.
- [6] Luca, V. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy / V. Luca, S. Djajanti, R.F. Howe // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 102(52). – P. 10650-10657.
- [7] Deng, X. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations / X. Deng, Y. Yue, Z. Gao // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2002. – Vol. 39(2). – P. 135-147.
- [8] Способ получения диоксида титана: пат. 2472707 Рос. Федерация. № 2011140548/05; заявл. 05.10.2011; опубл. 20.01.2013 Бюл. № 2. – 6 с.
- [9] Gong, D. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *J. Mater. Res.* – 2001. – Vol. 16(12). – P.3331-3334.
- [10] Mor, G.K. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes / G.K. Mor, K. Oomman // *J. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 18(11). – P. 2588-2593.

Atomic and electronic structure of a new composite material based on carbon nanotubes and titanium oxide

S.M.R.N. Hussein^{1,2}, A.M. Javad^{1,2}

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

²University of Karbala, Karbala, 56001, Iraq

Abstract. In this regard, the purpose of this work is to study the features of the atomic structure and prediction of the electron-energy characteristics of a composite material based on a carbon nanotube and a ceramic particle, titanium oxide, using computer simulation methods. To achieve this goal, the following tasks were solved: the construction of a geometric model of a rutile nanoparticle; identifying the energy-stable configuration of a composite based on a carbon nanotube and rutile nanoparticles; determination of the electron-energy characteristics of the composite.